• COURS DES GLUCIDES

Niveau : SVI-3

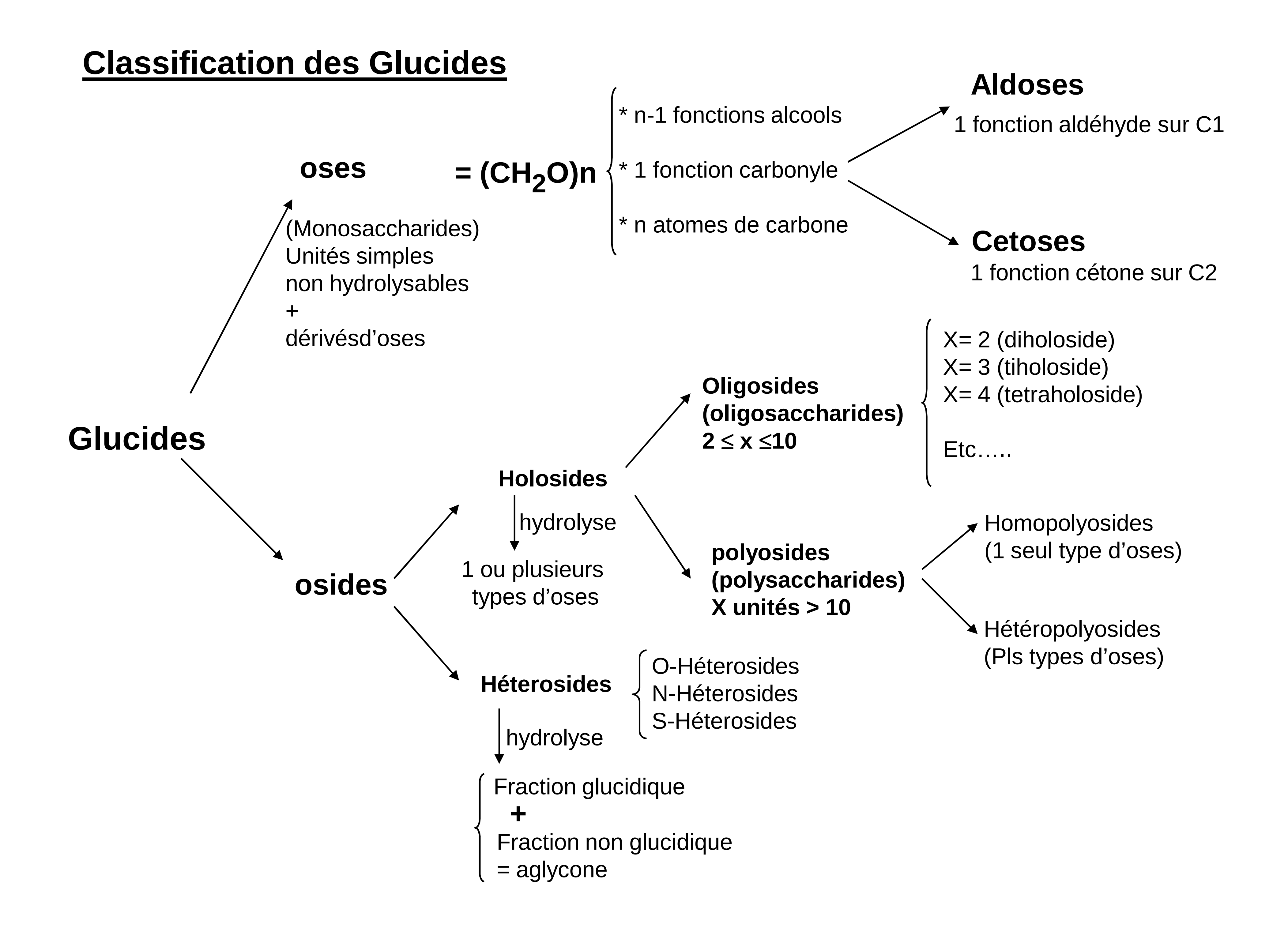
- Module 11

- ELEMENT DE BIOCHIMIE

- ANNEE SCOLAIRE
- 2010-2011

- **Pr. Y. BAKRI**

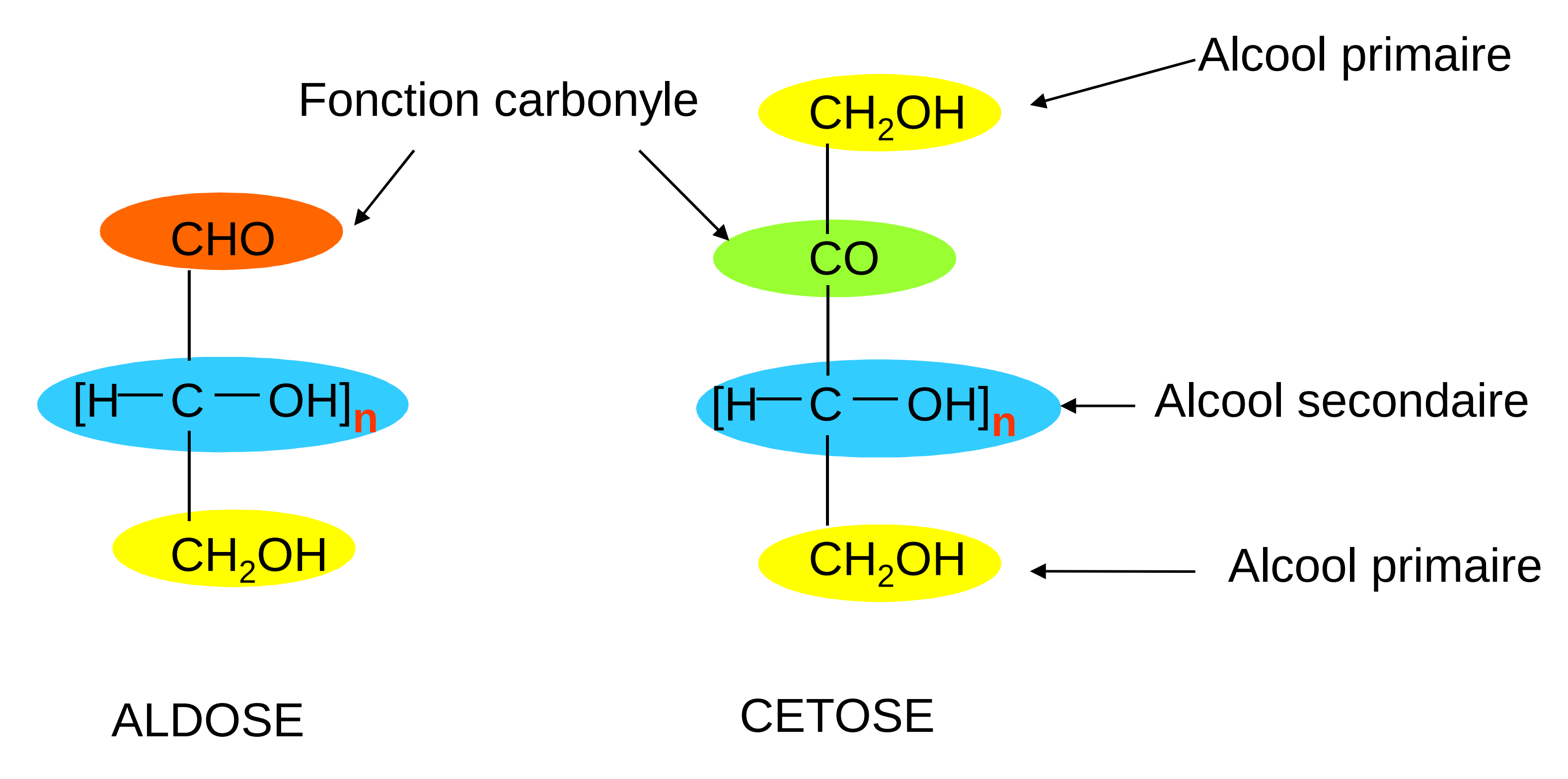
- Faculté des Sciences -Agdal
- Université Mohammed V- Rabat- Maroc


Classification des Glucides
oses
= $(CH_2O)n$
* n-1 fonctions alcools
* 1 fonction carbonyle
* n atomes de carbone
Aldoses
1 fonction aldéhyde sur C1
Cetoses
1 fonction cétone sur C2
(Monosaccharides)
Unités simples
non hydrolysables
+
dérivésd'oses
Glucides
X= 2 (diholoside)
X= 3 (tiholoside)
X= 4 (tetraholoside)
Etc…..
Oligosides
(oligosaccharides)
$2 \leq x \leq 10$
Holosides
hydrolyse
1 ou plusieurs
types d'oses
osides
polyosides
(polysaccharides)
X unités > 10
Homopolyosides
(1 seul type d'oses)
Hétéropolyosides
(Pls types d'oses)
Héterosides
O-Héterosides
N-Héterosides
S-Héterosides
hydrolyse
Fraction glucidique
+
Fraction non glucidique
= aglycone

II- Les oses :

1 - Plan de base des oses

Les **oses**, **monosaccharides** ou encore **sucres simples**, possèdent un squelette carboné linéaire, comportant **3 à 6 C** (quelquefois 7, voire 8 carbones).



On distingue deux familles d'oses, définies par les deux fonctions du carbonyle.

Un **aldéhyde** caractérise un aldose et une **cétone** caractérise un cétose.

2- Appellation des oses

Les oses peuvent être classés de deux manières:

+ par le nombre de carbones de leur squelette (3 : **trioses**, 4 : **tétroses**, 5 pentoses, 6 hexoses etc...)

+ par la nature de la fonction du carbonyle (aldéhyde = **aldoses**, cétone = **cétoses**).

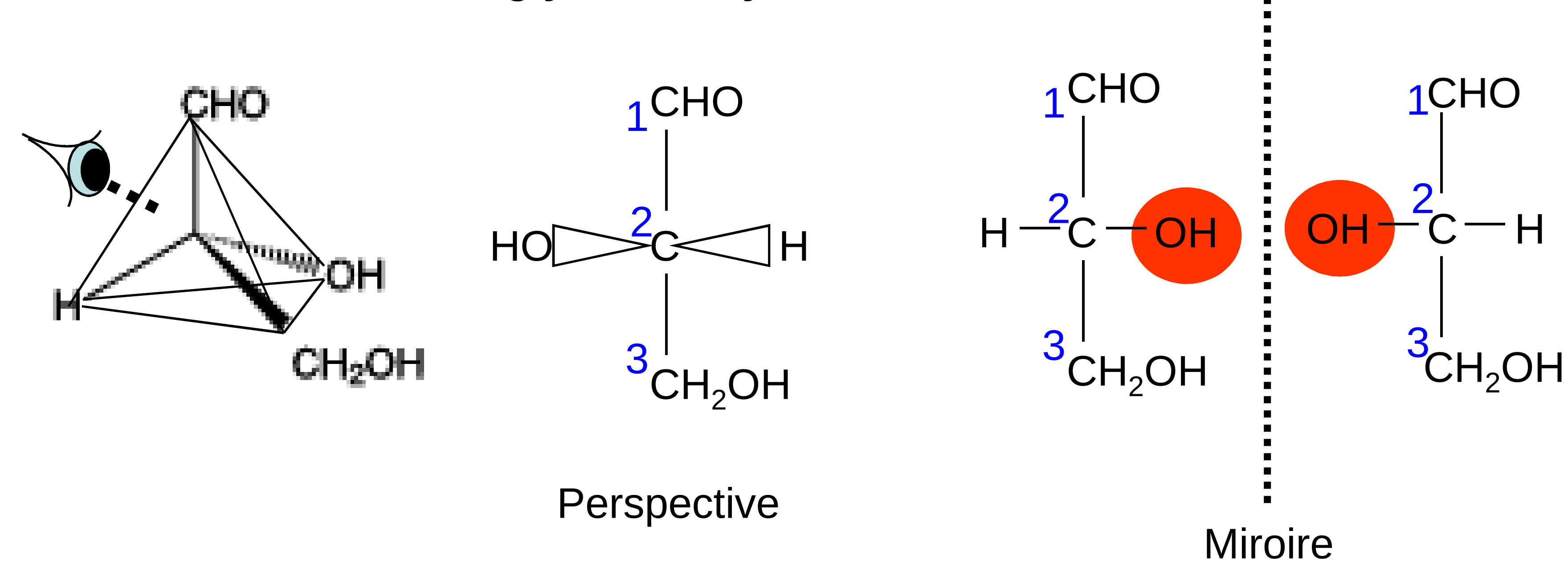
Les deux classifications peuvent être combinées:

* aldotétrose (aldose à 4 carbones)

* cétopentose (cétose à 5 carbones)

3 – Convention de FISCHER- Projection de FISCHER

a- Cas du glycéraldéhyde



Aldotriose (molécule chirale)
C2 est asymétrique

Les carbones C1, C2 et C3 sont dans le plan vertical et l'angle C1 C2 C3 a le sommet pointé vers l'observateur

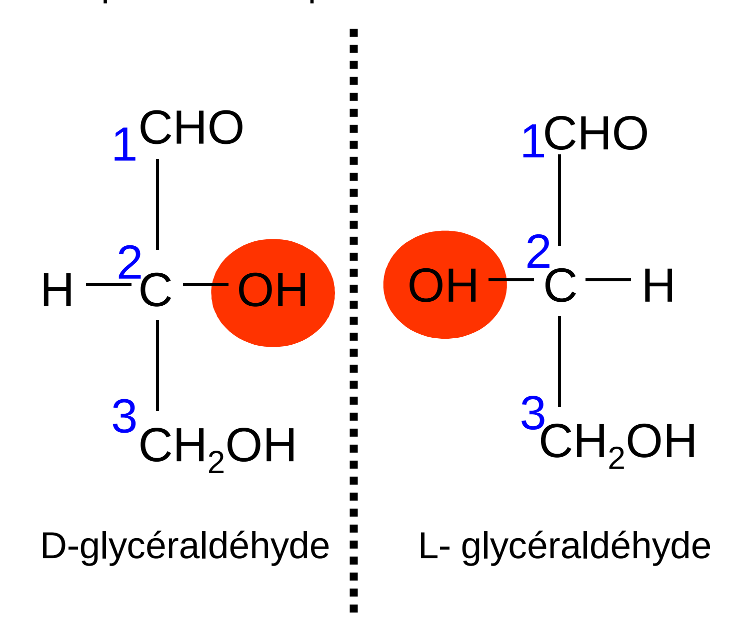
b- Appartenance à la série D ou L

L'appartenance à la série D ou L pour un ose à n C est déterminé par la configuration du **Cn-1**.

NB:

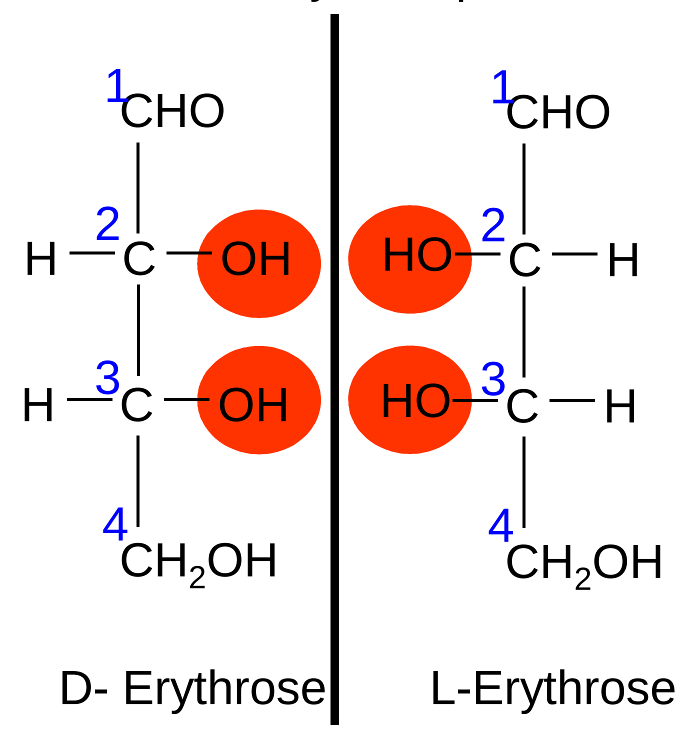
pour un ose donné, les formes D et L sont appelées **énantiomères**

Ils ont les mêmes propriétés chimiques mais le pouvoir rotatoire est différent.



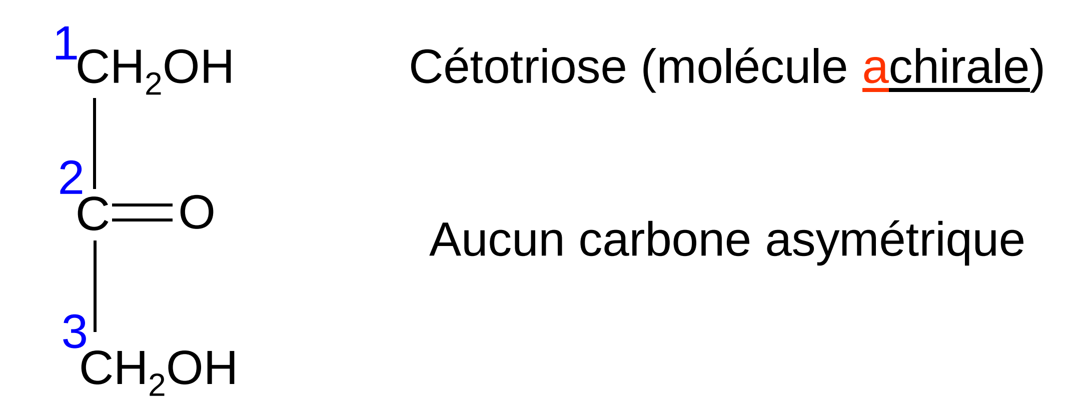
c- L’érythrose

Aldotetrose (molécule chirale)
C2 et C3 sont asymétriques



Les carbones C2 et C3 sont **asymétriques**
-> 2 centres de chiralité

d- Cas de la dihydroxyacétone



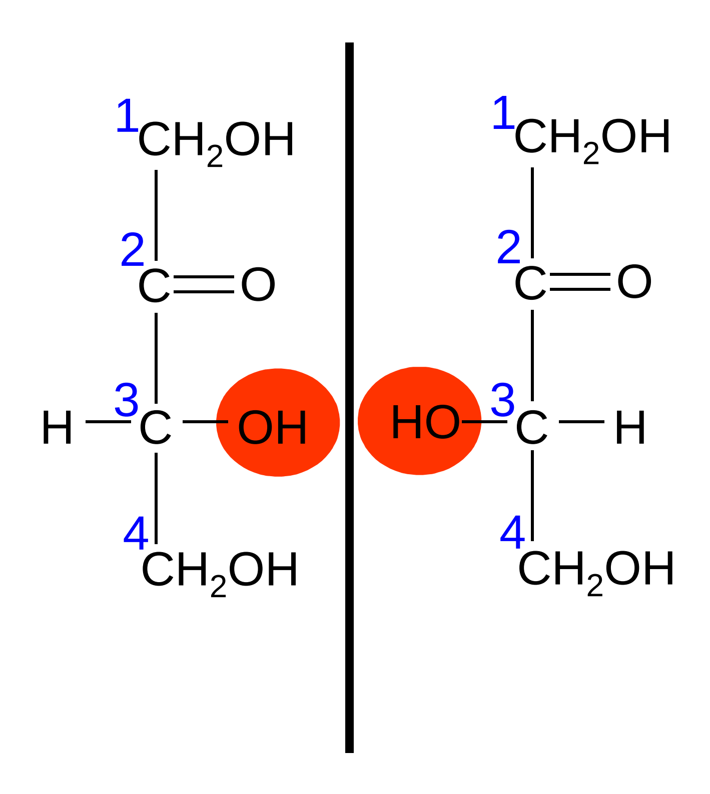
La dihydroxyacétone n'a pas d'activité optique

Pas de pouvoir rotatoire

donc son image dans un miroir est elle même

e- L’érythrulose

Cétotetriose (molécule chirale)
C3 carbone asymétrique



Le carbone C3 est **asymétrique**
-> 1 centre de chiralité

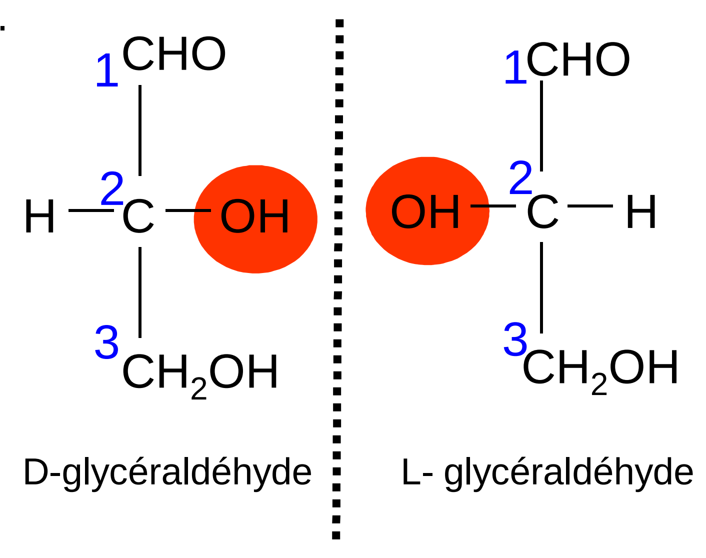
4- Diversité des oses

La diversité des oses provient des différentes configurations absolues des carbones asymétriques

Tout carbone asymétrique (C*) est définit par sa **configuration absolue** qui décrit l'**arrangement dans l'espace** des atomes ou groupes fonctionnels auxquels il est lié (ses substituants).

Pour le glycéraldéhyde, deux configurations absolues sont possibles (1C).*

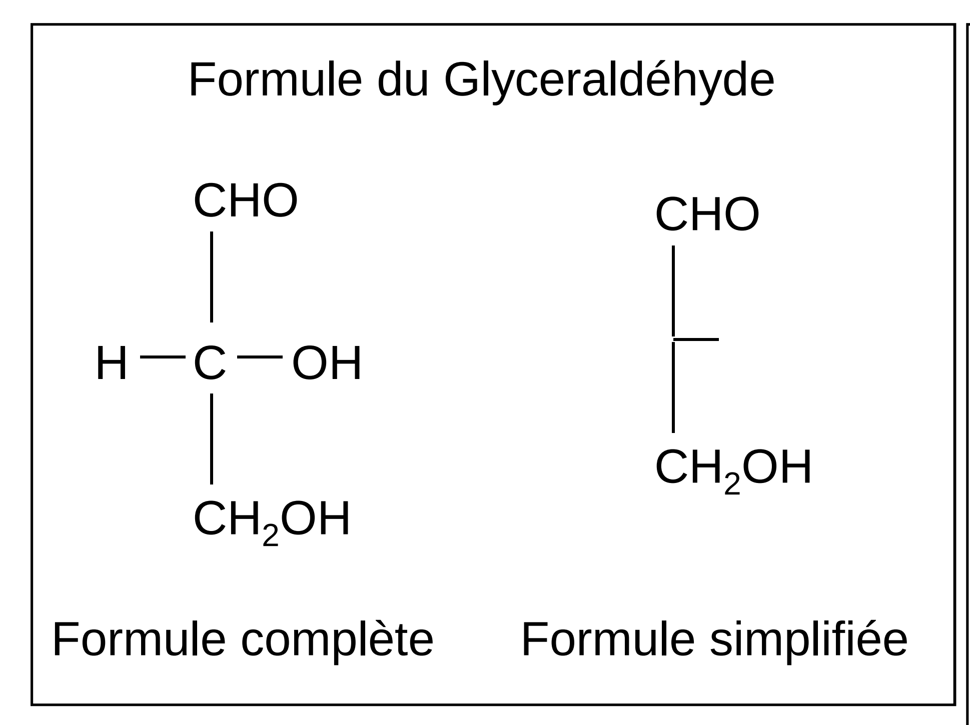
cette stéréoisomérie est appelée **énantiomérie**.

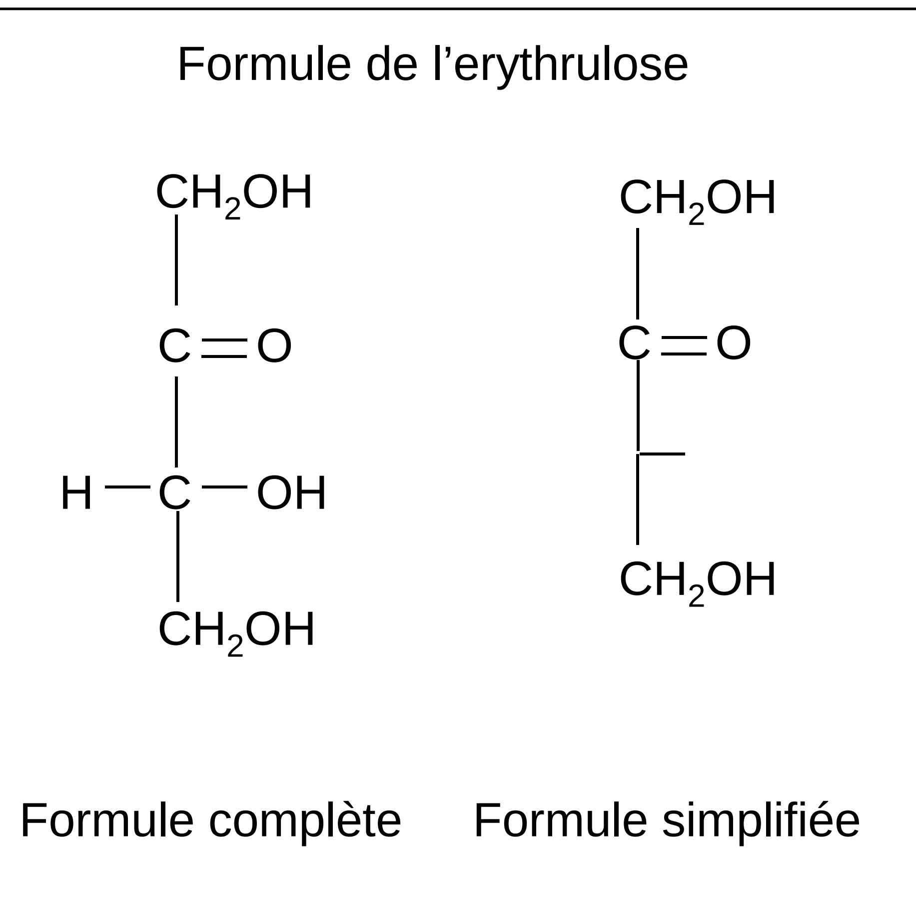


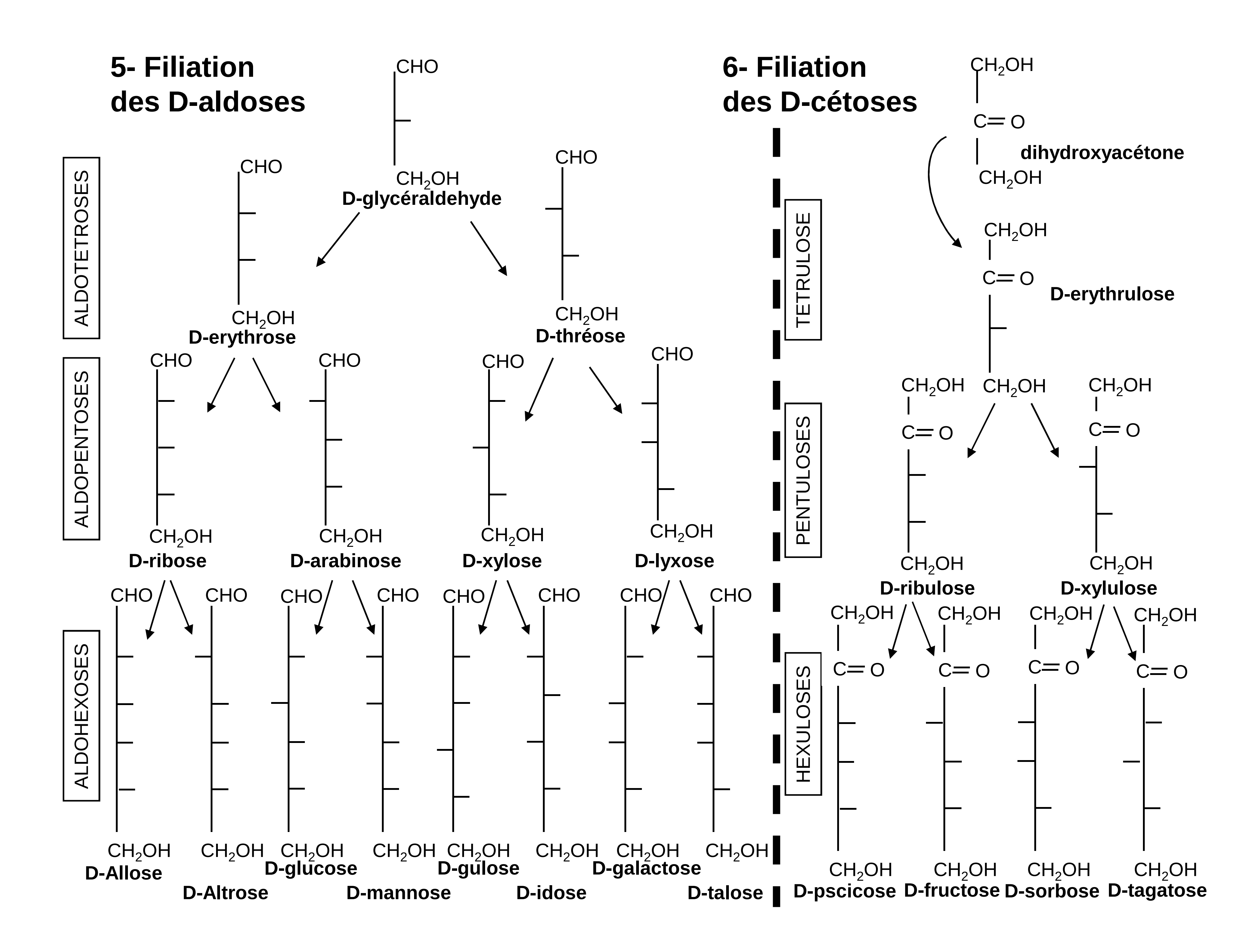
***** Chaque carbone asymétrique peut exister sous **deux états structuraux** distincts (deux **configurations absolues**),

* Le nombre **n** des structures moléculaires possibles avec x carbones asymétriques suit une progression géométrique telle que : **n = 2^x**

– Formule complète et simplifiée



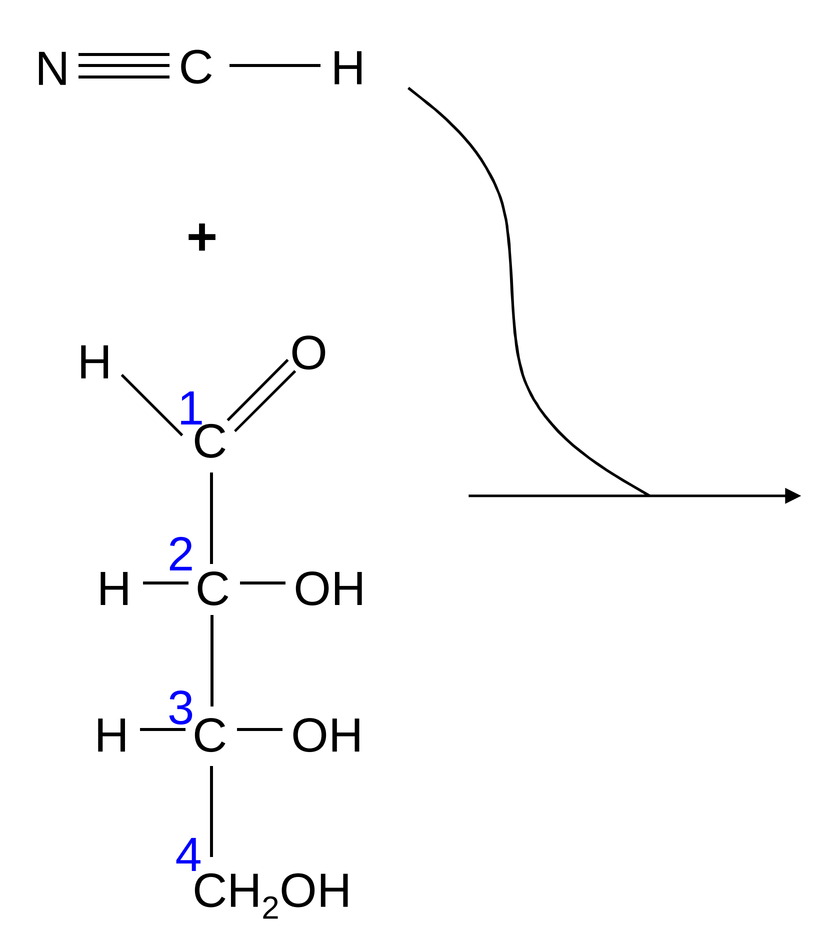



5- Filiation
des D-aldoses
ALDOTETROSES
ALDOPENTOSES
ALDOHEXOSES
CHO
CH_2OH
D-glycéraldehyde
D-erythrose
D-thréose
D-ribose
D-arabinose
D-xylose
D-lyxose
D-Allose
D-Altrose
D-glucose
D-mannose
D-gulose
D-idose
D-galactose
D-talose
6- Filiation
des D-cétoses
TETRULOSE
PENTULOSES
HEXULOSES
C= O
dihydroxyacétone
D-erythrulose
D-ribulose
D-xylulose
D-pscicose
D-fructose
D-sorbose
D-tagatose

7 – Filiation des oses

a- Synthèse cyanhydrique de Kiliani Ficher (sucre à n C→ Sucre à n+1C)



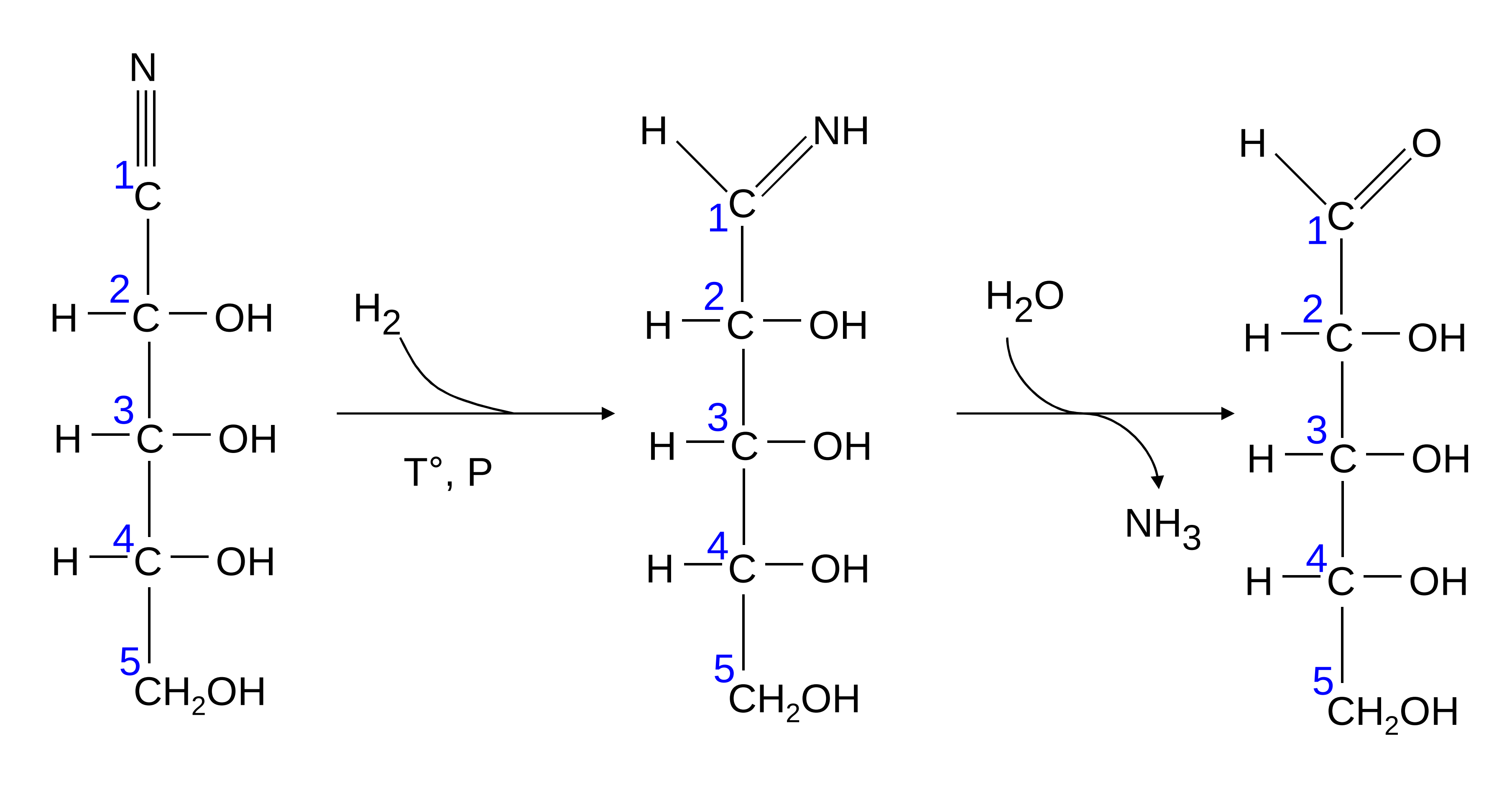


N≡1C	N≡1C
H—2C—OH	HO—2C—H
H—3C—OH	H—3C—OH
H—4C—OH	H—4C—OH
5 CH_2OH	5 CH_2OH
50%	50%

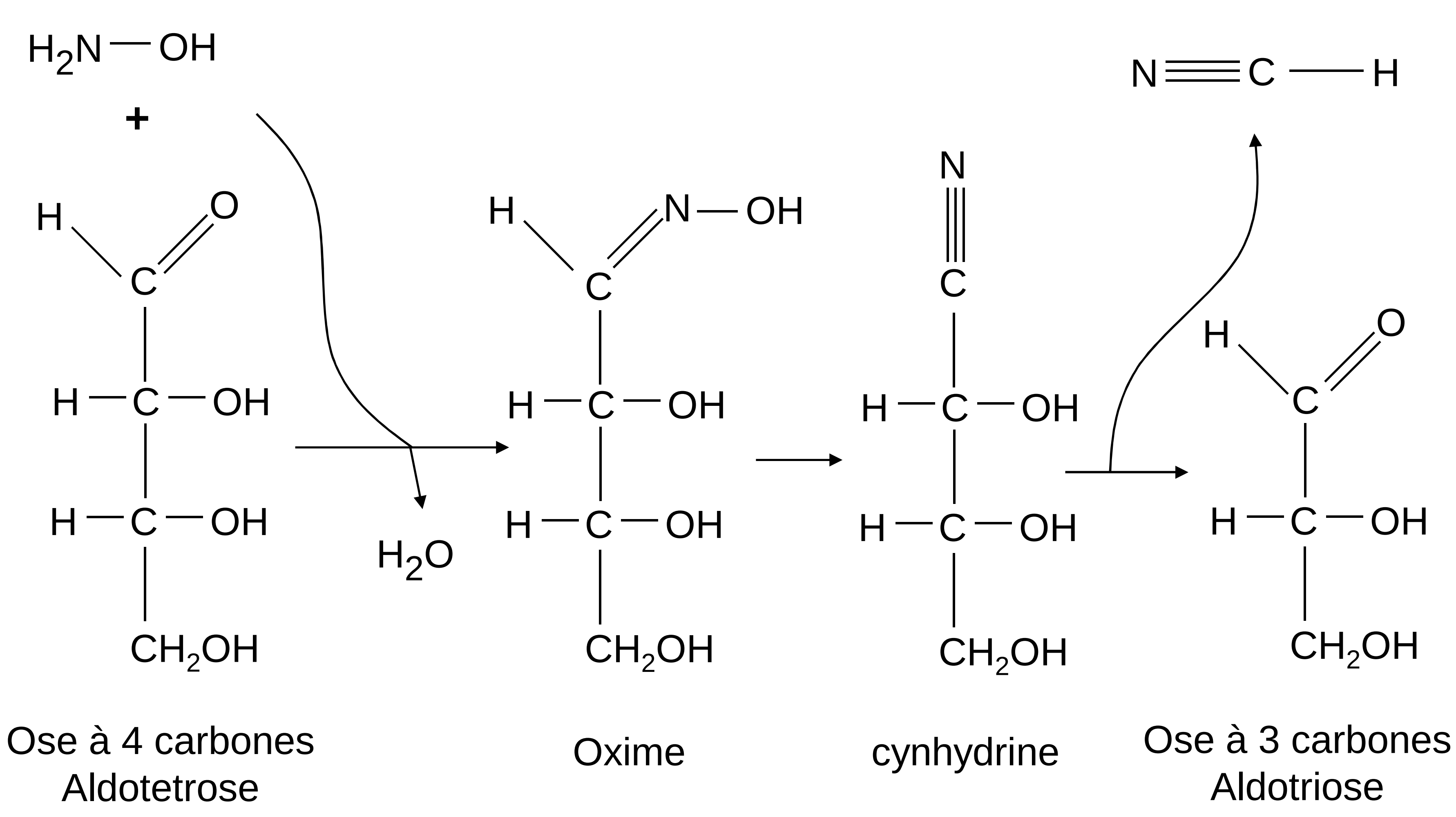
2 cyanhydrines épimères (5C)

Synthèse cyanhydrique de Kiliani Ficher

Etape 2



b- Dégradation de WÖHL-ZEMPLEN (sucre à n C→ Sucre à n-1C)



8 – Cas d'isomérie

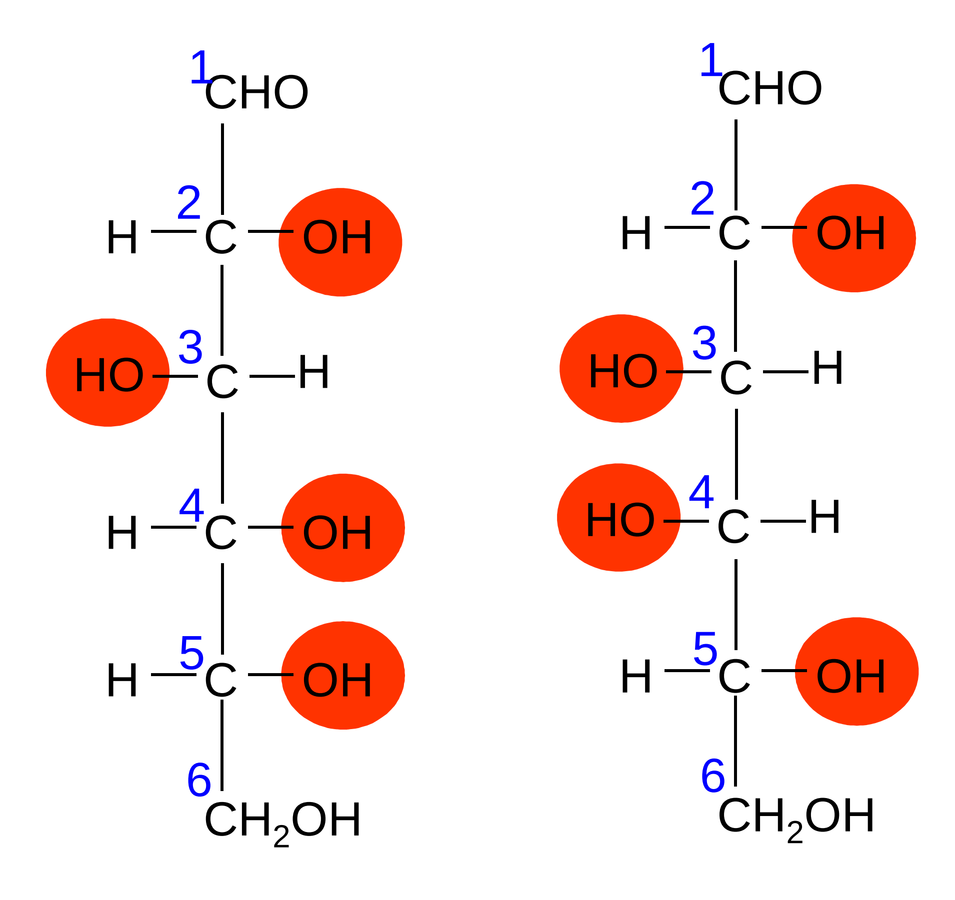
Epimérie :

Deux **épimères** sont deux isomères ne différant que par la configuration absolue d'un seul C*.

Le D-glucose et le

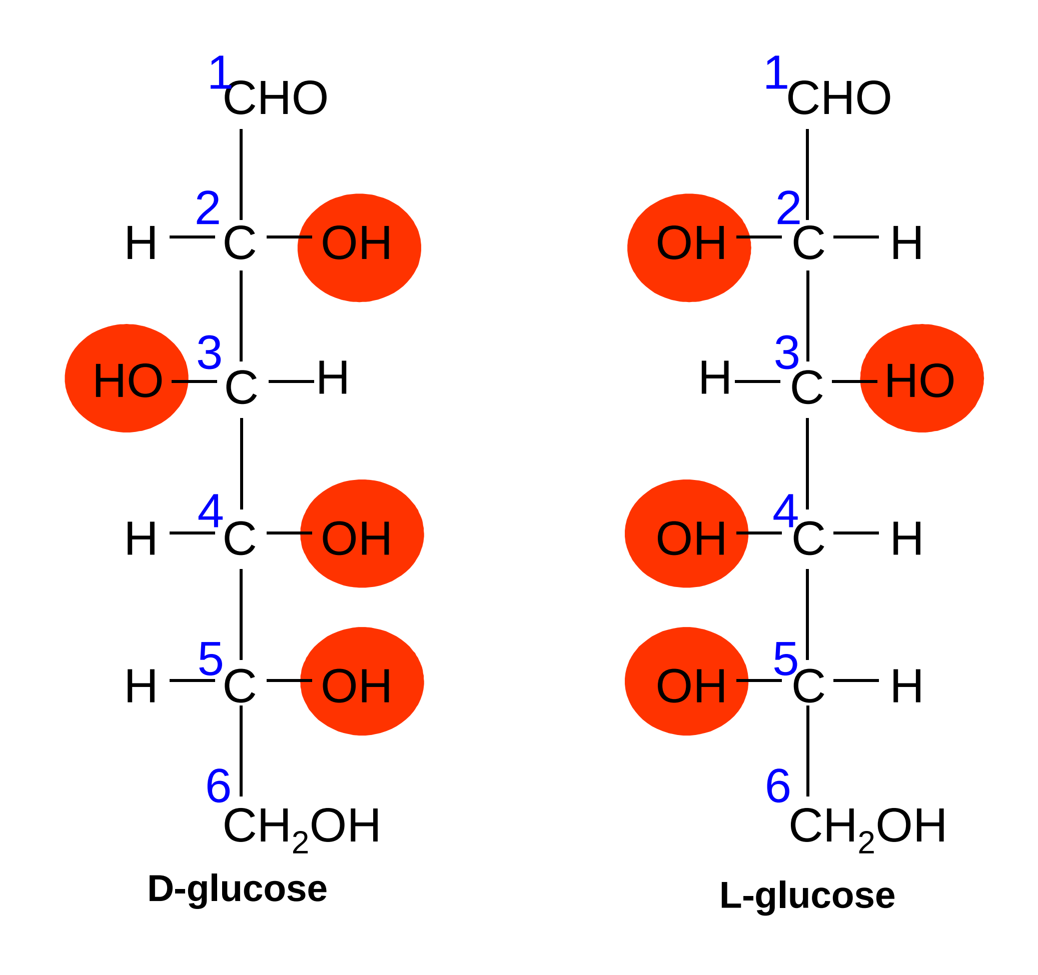
D-galactose sont épimères

au niveau du carbone 4.



D-glucose **D-galactose**

Enantiomérie : Deux isomères différant par la configuration absolue de tous leurs carbones asymétriques sont images l'un de l'autre dans un miroir sont appelés **énantiomères**.

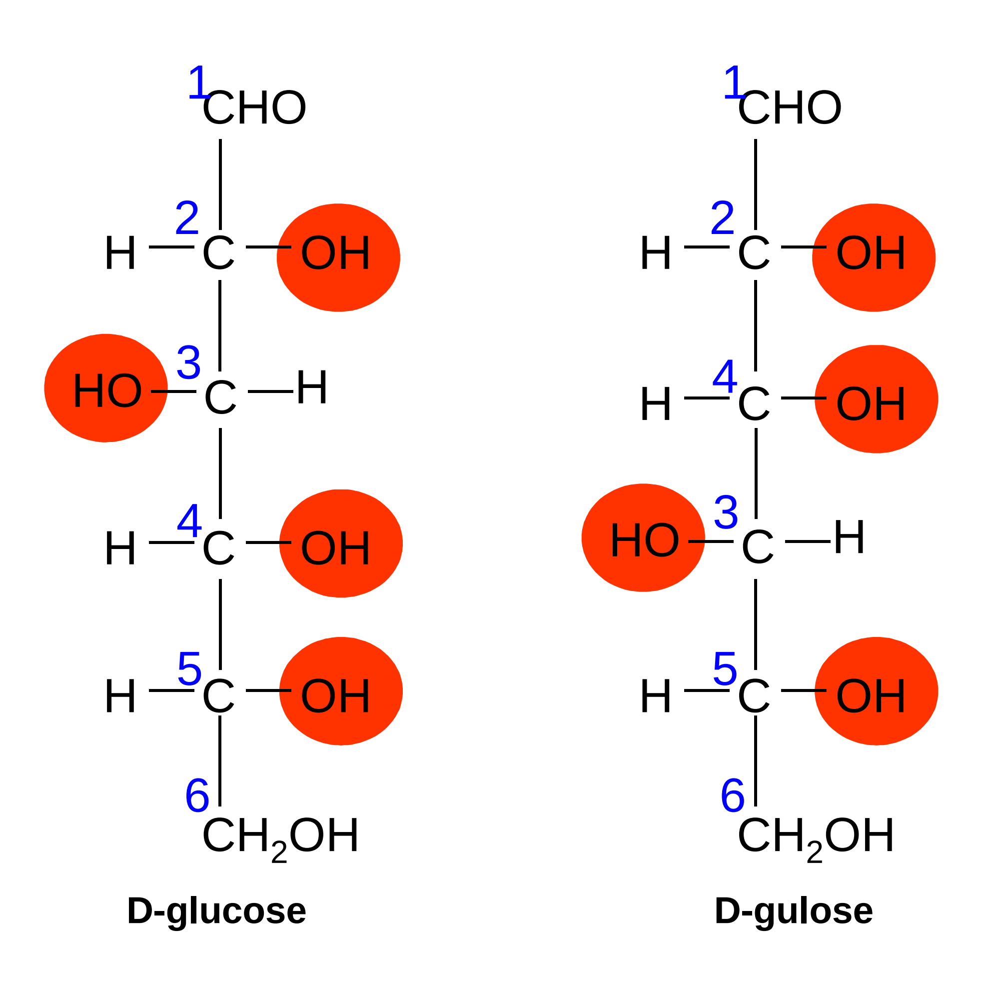


Diastéréoisomèrie :

La différence porte sur un **nombre de C* compris entre 1 et leur nombre total x de C***.

Diastéréoisomères

Le D-glucose et le D-gulose sont diastéréoisomères car ils diffèrent par les configurations de 2 sur 4 de leurs C*.

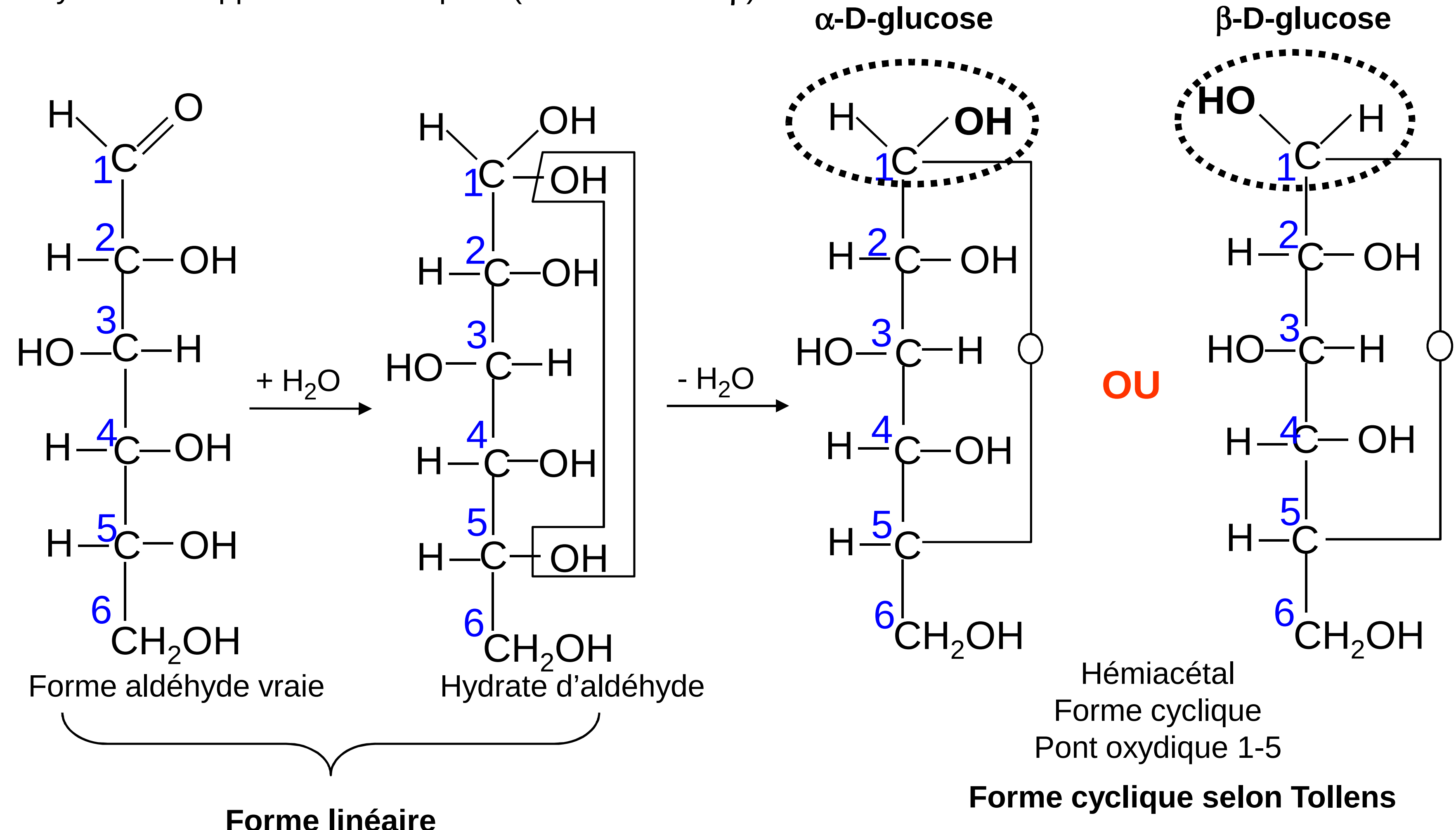


9 – Structure cyclique des oses :

a – structure cyclique

a-1. selon Tollens :

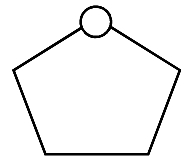
C'est une représentation cyclique plane. La fonction carbonyle sous forme hydratée engage un des OH dans un pont oxidique intramoléculaire avec un OH alchoolique ***(hémiacétalisation)***, créant un nouveau C*.
Ce nouveau cas de stéréoisomérie s'appelle **anomérie**. Les carbones de la fonction carbonyle engagés dans des cycles sont appelés anomériques. (anomérie α ou β)



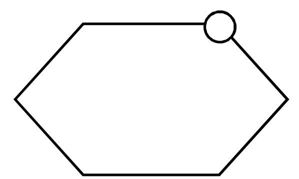
a-2 . Principaux cycles des oses

Compte-tenu de la flexibilité du squelette carboné et des angles de courbure permis par les atomes, les cycles les plus répandus dans la nature comportent :

* 5 atomes (4 carbones et 1 oxygène) = **furanoses**.



•* 6 atomes (5 carbones et 1 oxygène) = **pyranoses**.

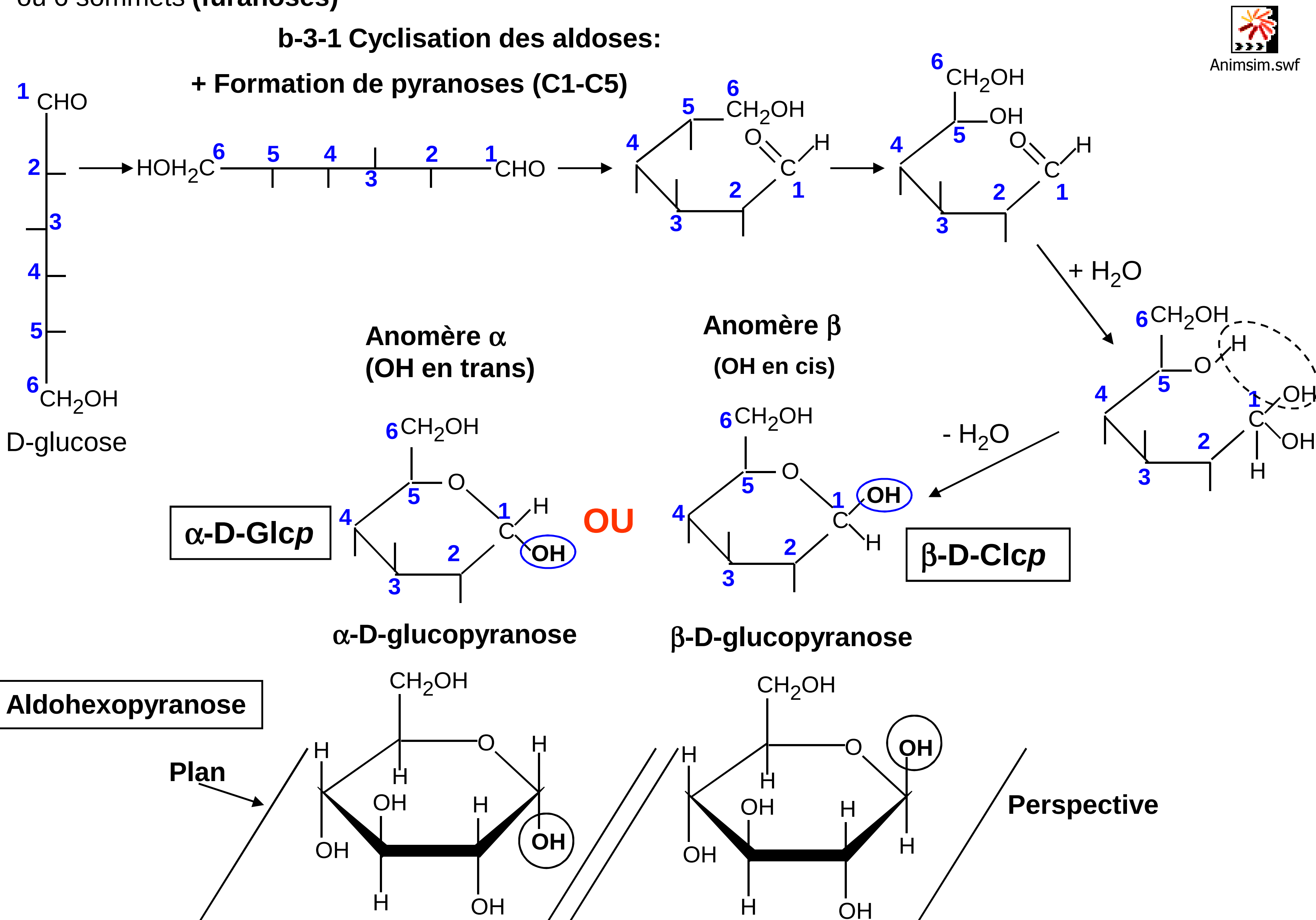


•**Seuls les oses à 5 ou 6 carbones donnent des formes cycliques stables.**

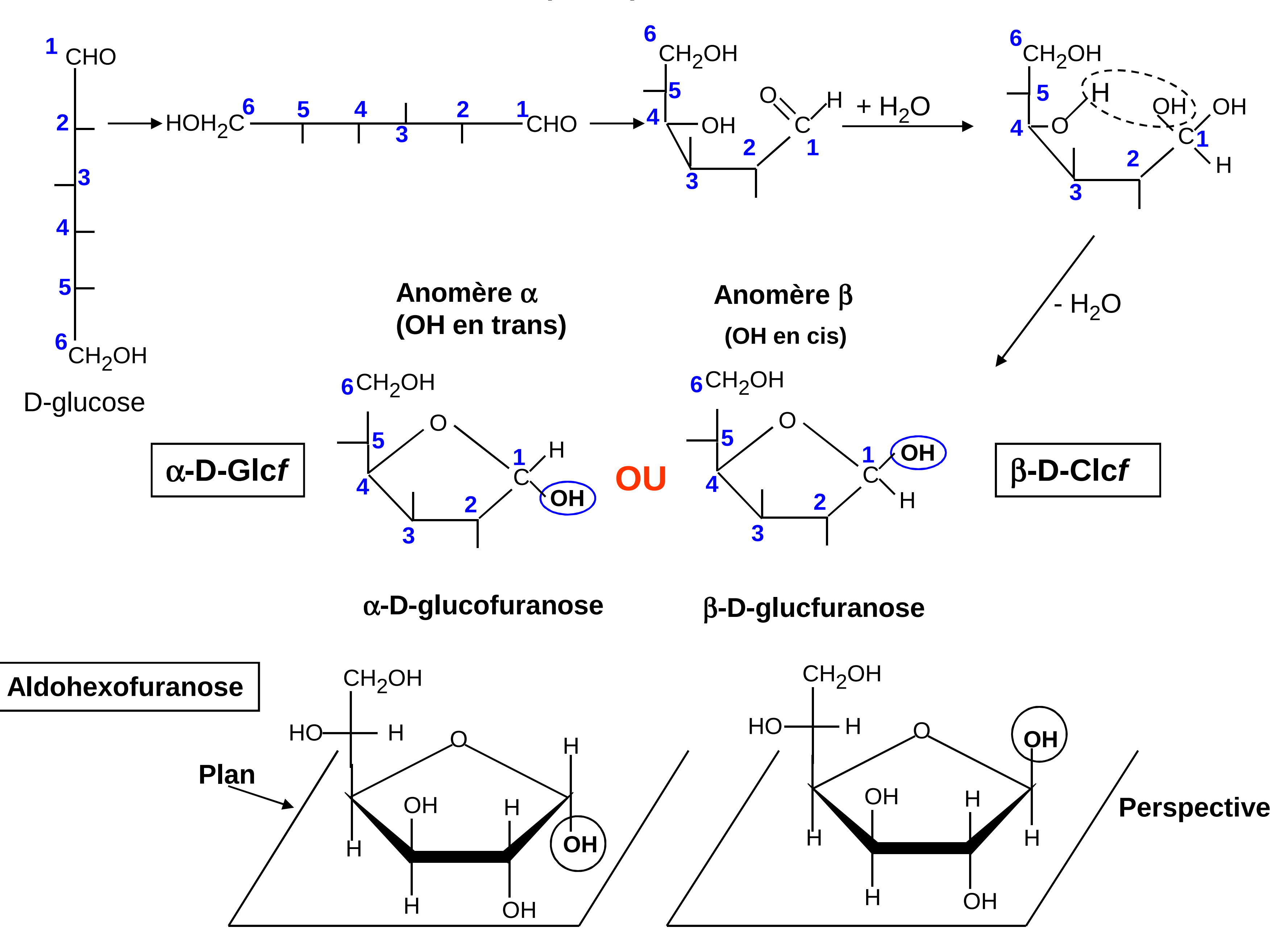
•**Les tetroses existent en solution sous la forme ouverte.**

a-3 – Selon Haworth

C'est une représentation cyclique en perspective. On a des cycles à 5 sommets **(pyranoses)** ou 6 sommets **(furanoses)**

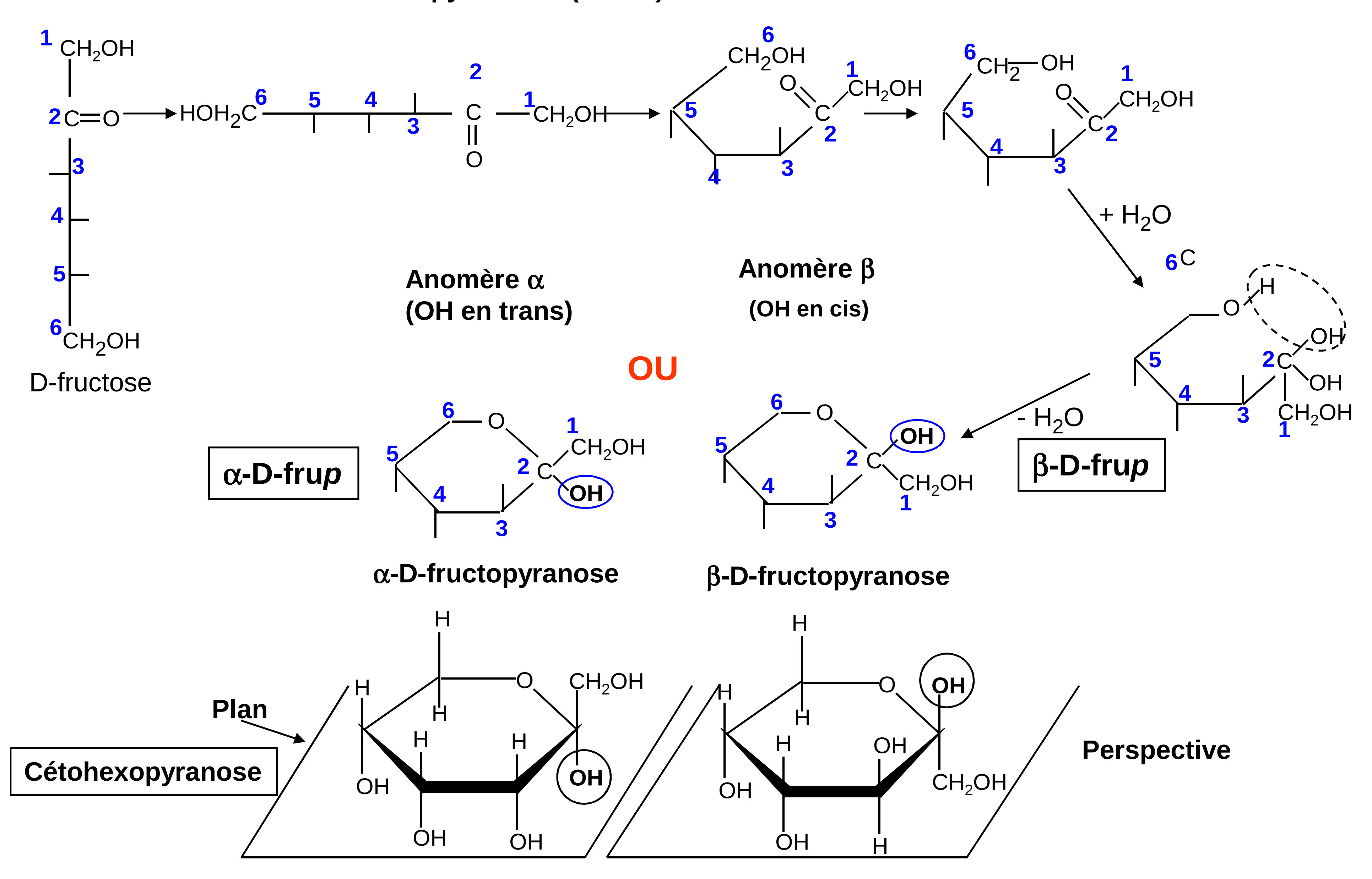


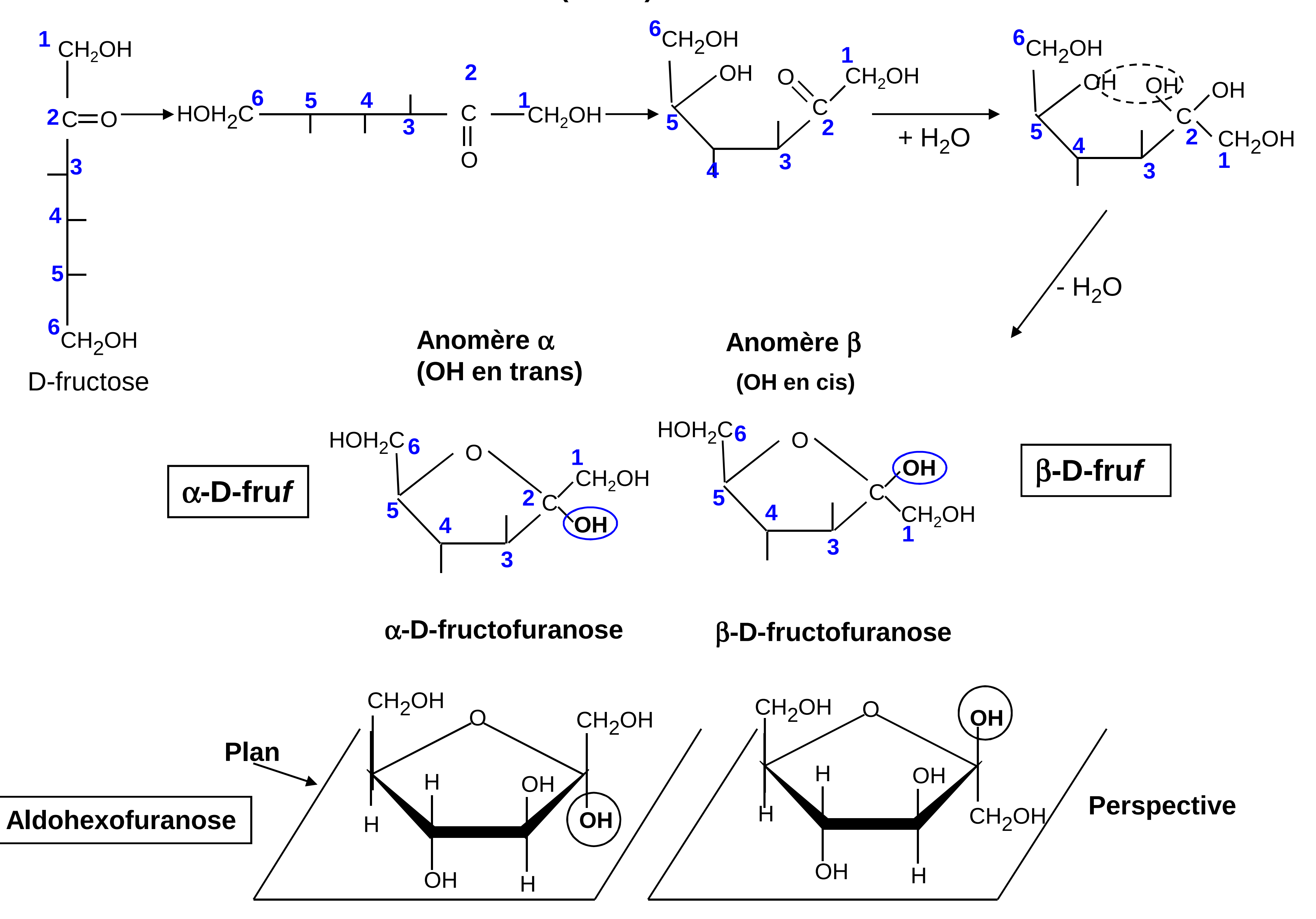
+ Formation de furanose (C1-C4)



b-3-2 Cyclisation des cétoses:

+ Formation de pyranoses (C2-C6)





+ Formation de furanose (C2-C5)
1 CH2OH
2 C=O
3
4
5
6 CH2OH
D-fructose
HOH2C 6 5 4 3 C 2 O 1 CH2OH
6 CH2OH
OH
O
1 CH2OH
C
5
2
4
3
+ H2O
6 CH2OH
OH
OH
OH
C
5
4
2
CH2OH
1
3
- H2O
Anomère α
(OH en trans)
Anomère β
(OH en cis)
α-D-fruf
HOH2C 6
O
1
CH2OH
5
2
C
OH
4
3
HOH2C 6
O
OH
5
C
4
CH2OH
1
3
β-D-fruf
α-D-fructofuranose
β-D-fructofuranose
CH2OH
O
CH2OH
Plan
H
OH
Aldohexofuranose
H
OH
OH
OH
H
CH2OH
O
OH
H
OH
H
CH2OH
OH
H
Perspective

* Conclusions sur la structure cyclique:

Règle 1 : passage de la Représentation de Ficscher (RF) à la Représentation de Haworth (RH)

Les groupes OH qui se trouvent à droite dans la RF sont en dessous du plan horizontal formé par le cycle dans la RH

Les groupes qui se trouvent à gauche dans la RF sont au dessus du plan du cycle dans la RH.

Règle 2 : Règle d'Hudson

L'anomère α d'un D ose est celui qui possède le pouvoir rotatoire le plus élevé.
Ceci correspond à la position « trans » de l'OH en C1 pour les alodoses et C2 pour les cétoses par rapport au CH2OH porté par le Cn-1.

L'anomère β correspond à la position « cis »

En conclusion, l'anomère α a son groupement OH anomérique orienté vers le bas dans la série D et vers le Haut dans la série L et inversement pour l'anomère β.

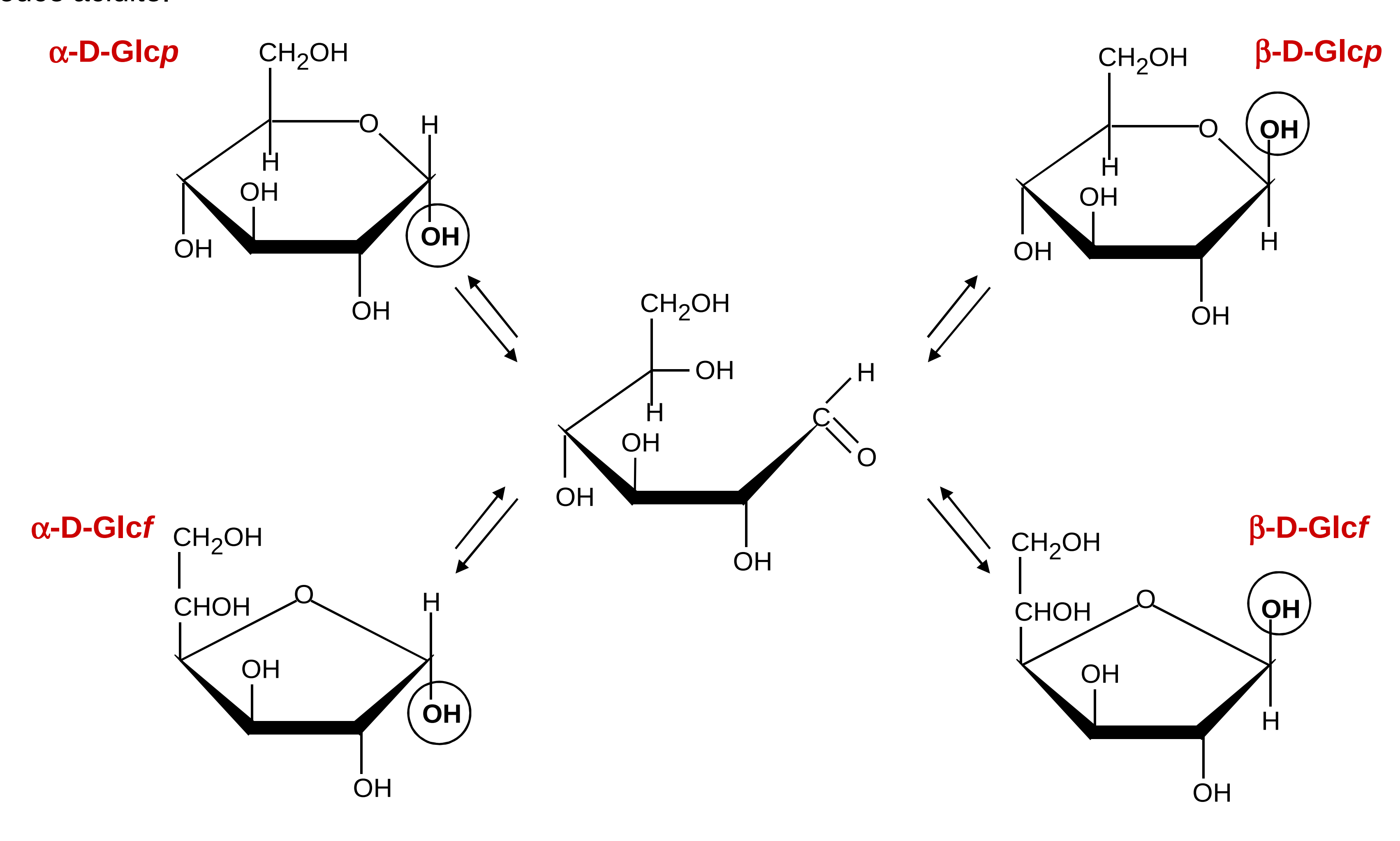
Règle 3 :

Quand on cyclise un ose, si l'OH entrant dans le pont oxidique est situé à droite, le CH_2 OH terminal sera au-dessus du plan du cycle. S'il est à gauche, le CH_2OH sera en dessous du plan.
Cette règle est valable quelque soit le OH entrant dans le cycle.

C – Mutarotation (cas du D-Glucose)

Le glucose (glucopyranose ou glucofuranose) peut se présenter sous 2 formes avec des pouvoirs rotatoires différents : α-D-Glc, β-D-Glc. La modification du pouvoir rotatoire s'appelle la mutarotation.

Ces transformations entre cycles pyranes et furane et entre l'anomère α et β se font dans des conditions de douce acidité.



10 – Propriété des oses :

a- Propriétés physiques :

a-1- Solubilité et cristallisation

* Les oses sont solubles dans l'eau car présentent plusieurs groupes OH

* Les solutions aqueuses concentrées sont visqueuses, c'est des sirop (cristallisation difficile)

* La cristallisation est facilité par ajout d'alcool (méthanol ou éthanol) où les oses sont peu solubles.

* Les oses sont solubles dans le méthanol mais insolubles dans l'éther

→ **Donc on peut séparer les oses par chromatographie de partage sur couche mince**

Migration

Ose X Ose Y Témoin

a-2- Pouvoir rotatoir

Chaque ose a un pouvoir rotatoire spécifique qui permet de l'identifier

a-3- caractéristiques spéctrales

* Les oses n'absorbent pas en ultraviolet mais dans l'infra rouge

b – Propriétés chimiques des oses :

b-1 – Propriétés dues à la fonction carbonyle :

b.1.1– Réduction des oses : obtention d'alditols (ositols) :

Les aldoses et les cétoses sont **irréversiblement** réduits en alditols par addition d'hydrure.

Agents alcalins : Borohydrures alcalins (NaBH4, LiBH4)

Les noms des alditols s'obtiennent en remplaçant le suffixe -ose par le suffixe **-itol**.
Par exemple le D-glucose donne le **D-glucitol** (**D-sorbitol**) et le D-mannose donne le **D-mannitol**, etc...

- **Formation d'alditol à partir d'un aldose**

La réaction implique exclusivement la forme ouverte de l'aldose

CH_2OH O OH OH OH H OH → CH_2OH OH OH OH OH C H O —NaBH4→ CH_2OH OH OH OH OH H H C OH ≡ CH_2OH / CH_2OH

Forme cyclique

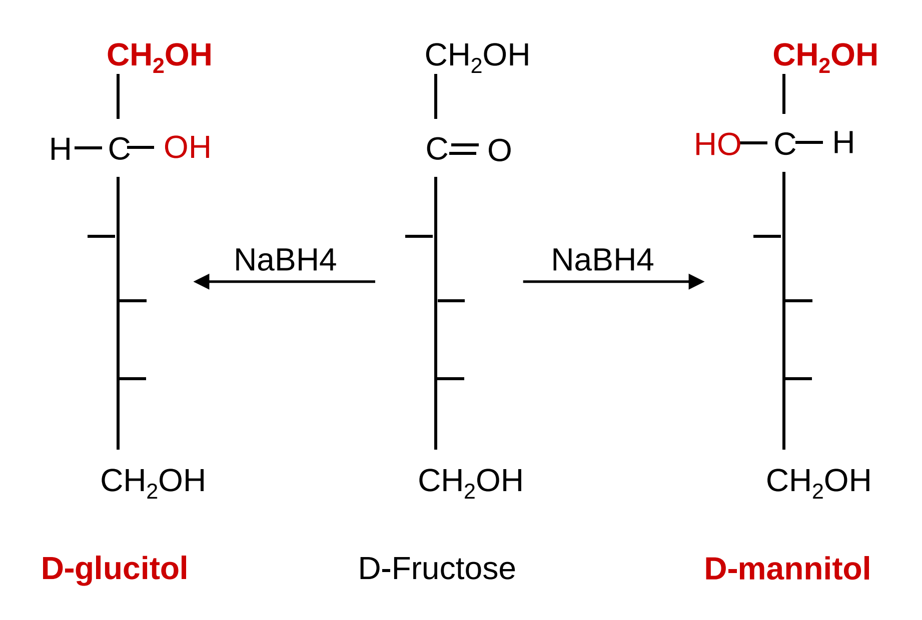
Forme ouverte

D-glucose

D-glucitol (D-Sorbitol)

- Formation d'alditols épimères à partir d'un cétose

La réduction du D-fructose par NaBH4 donne un mélange équimoléculaire de D-glucitol et de D-mannitol, alditols épimères en C2.



La réduction d'un cétose produit deux alditols épimères

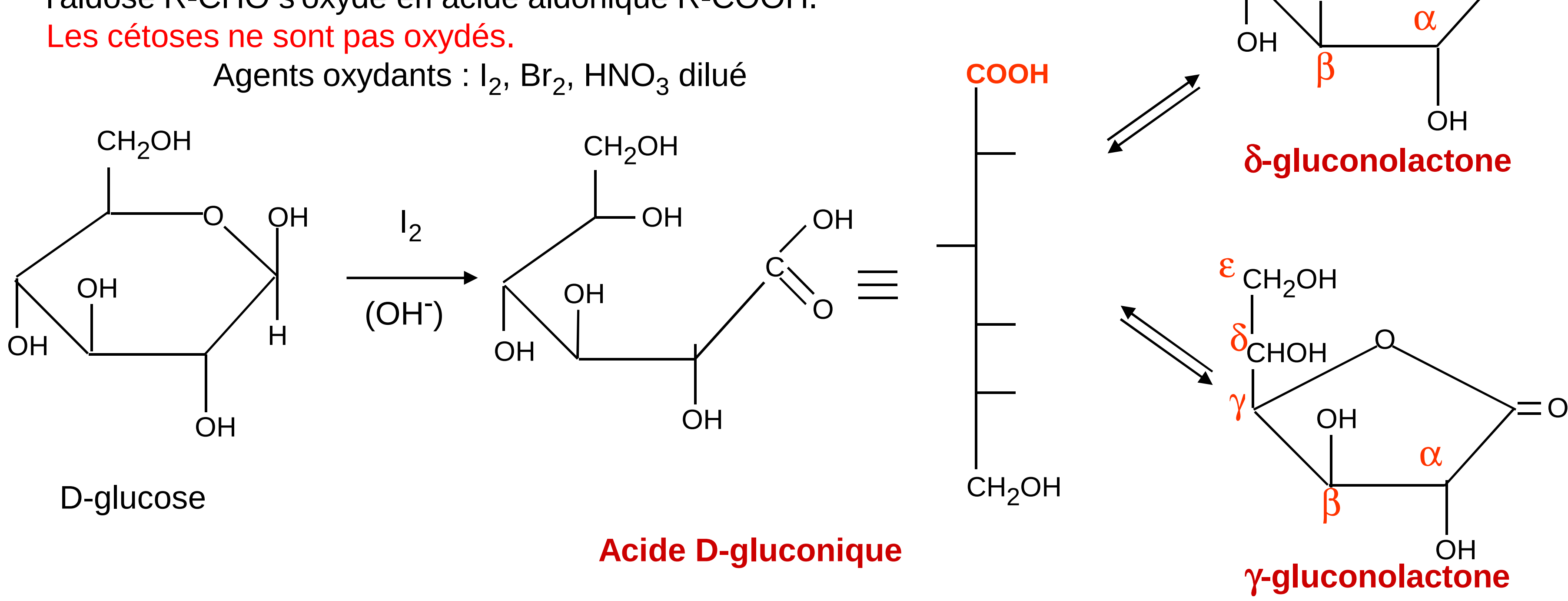
b.1.2 – Oxydation des oses :

– Oxydation douce en milieu alcalin :

l'aldose R-CHO s'oxyde en acide aldonique R-COOH.

Les cétoses ne sont pas oxydés.

Agents oxydants : I_2, Br_2, HNO_3 dilué



– Oxydation par les sels de métaux lourds :

Le pouvoir réducteur des aldoses

Réaction d'oxydation des aldoses par la liqueur de Fehling : à chaud en milieu alcalin, l'oxyde cuivrique (bleu) est réduit en oxyde cuivreux (rouge brique) insoluble, tandis que l'aldose s'oxyde en acide aldonique.

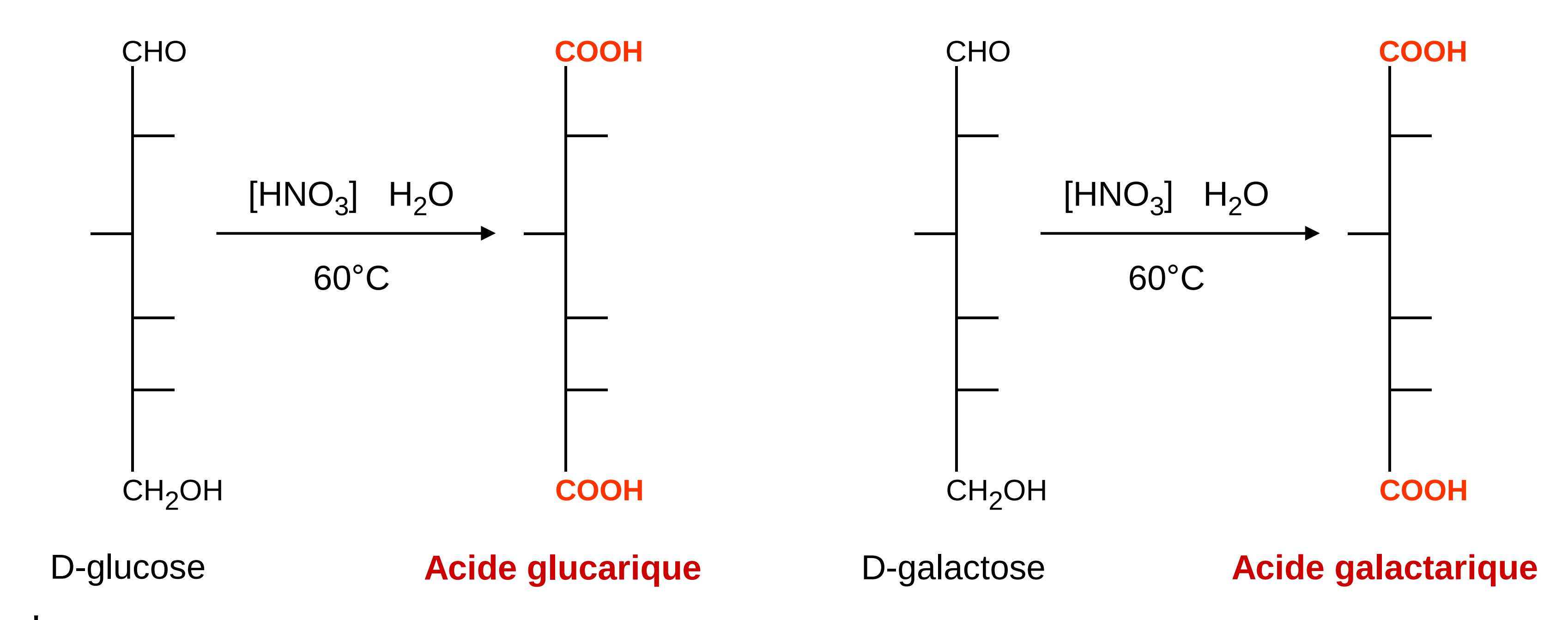
Exp : Action de la liqueur de fehling avec les sels cuivriques (à chaud en présence d'un ose réducteur)

$$R\text{-}CHO + 2\,CuO + KOH \longrightarrow R\text{-}COOK + Cu_2O + H_2O$$

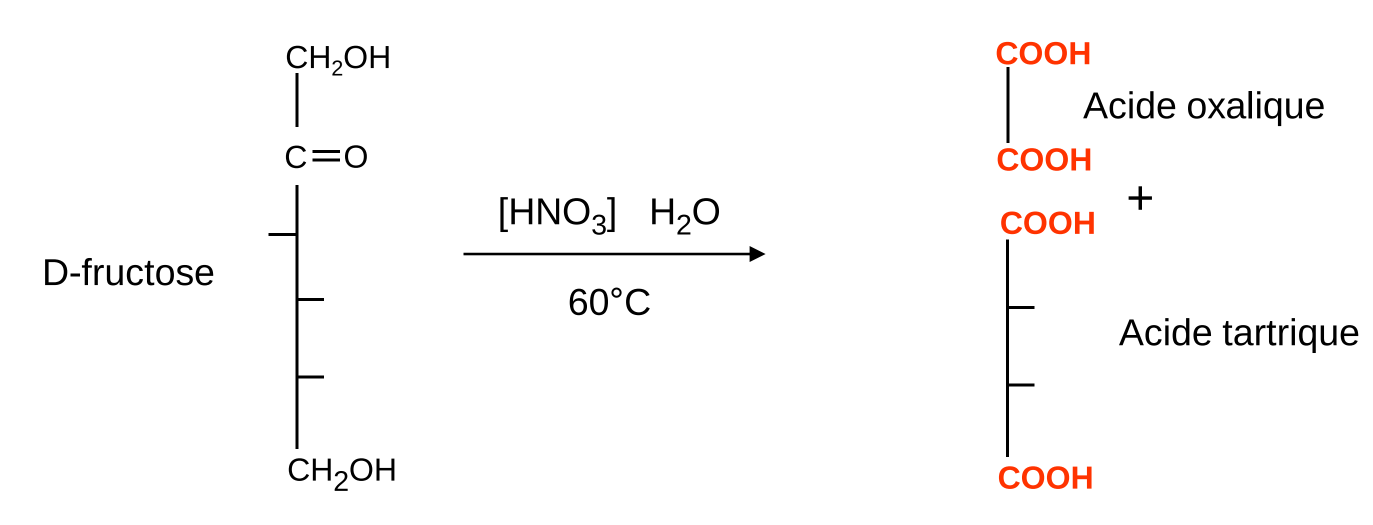
Acide aldonique

– Oxydation forte = oxydation nitrique :

L'oxydation forte d'un aldose conduit à l'attaque simultanée de l'alcool primaire terminal et de l'aldéhyde. On obtient un di-acide carboxylique appelé **acide aldarique**.



* La même réaction d'oxydation provoque la **coupure oxydante** du squelette carboné des cétoses.



b.1.3 – Réaction d'addition et de substitution :

– Réaction avec les alcools et les phénols (addition) : formation d'oside

Exp : Action du méthanol sur le glucose

CH_2OH O OH OH OH H OH

méthanol
CH_3OH
⇄
H^+/H_2O
déméthylation

CH_2OH O O**CH3** OH OH H OH

D-glucose

β-méthyl-**O**-D-glucopyran**oside**

Un *O*-glycoside n'a **pas de pouvoir réducteur** (il ne réduit pas les oxydes métalliques)

Il n'est **pas capable de mutarotation**

Formation de O-Hétérosides

– Action de l'acide cyanhydrique (addition) : (cf synthèse de kiliani Fischer)

– Action des amines (substitution)

Les aldoses et les cétoses se condensent avec les amines primaires pour donner des imines cycliques.

CH_2OH O OH OH OH H OH D-glucose

H_2N-R

CH_2OH O NH-R OH OH H OH

Formation de N-Hétérosides

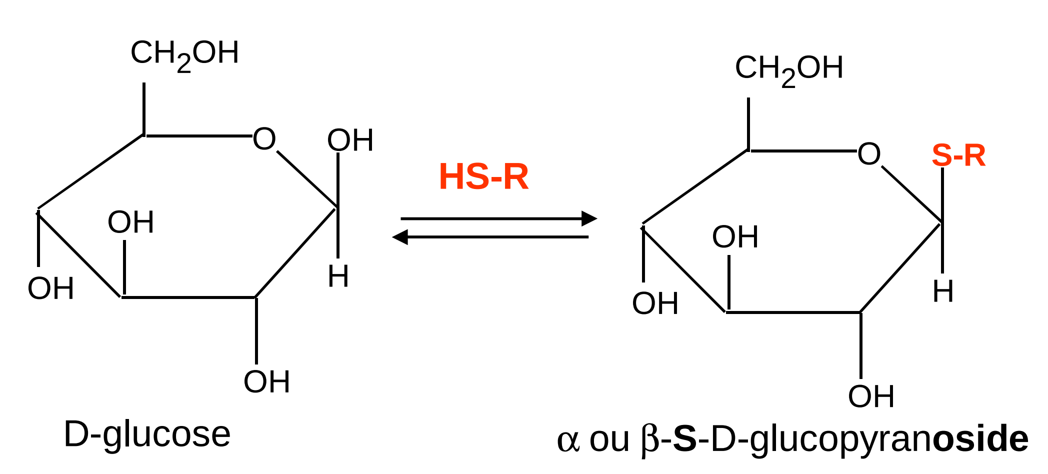
D-glucose

α ou β-**N**-D-glucopyran**oside** (Imine cyclique)

Les imines formées par les oses tendent vers un **équilibre anomérique** (mutarotation), avec des formes α et β.

Les imines cycliques ou glycosylamines *N*-substituées, ou encore ***N*-glycosides** comme les *O*-glycosides, entrent dans la composition de nombreuses molécules biologiques, dont les plus connues sont les **nucléosides** et les **nucléotides**, constitutifs des acides nucléiques (Cf. cours AN).

– Action des thiols (substitution)



D-glucose

α ou β-**S**-D-glucopyran**oside**

Les aldoses donnent des S-Héterosides

Les cétoses ne se combinent pas

Formation de S-Hétérosides

b.2 – Propriétés dues à la fonction alcool :

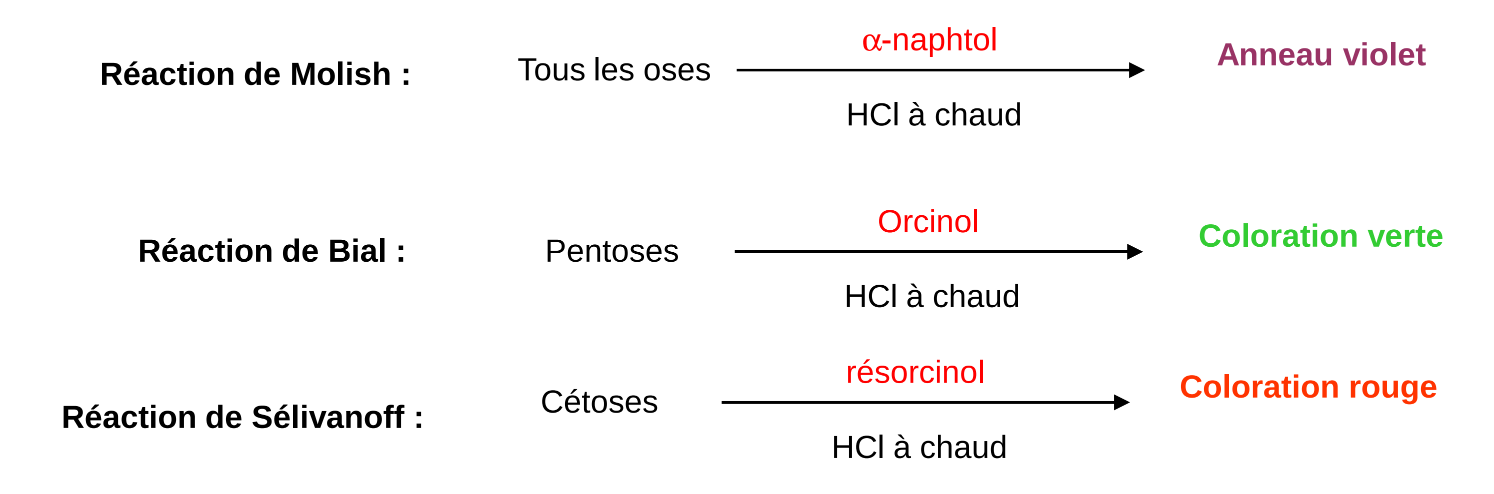
b.2.1 – déshydratation en milieu acide :

En milieu acide concentré et à chaud, les oses (à partir de 5 C) sont déshydratés en furfural ou dérivé du furfural

Sucre à 5 C
pentose $\xrightarrow{[H+]}$ furfural ($- 3H_2O$)

Sucre à 6 C
hexose $\xrightarrow{[H+]}$ Hydroxyméthyl furfural ($- 3H_2O$)

Les Furfurals et dérivés se condensent avec des phénols pour donner des produits colorés utilisés pour la caractérisation et le dosage colorimétrique des oses.



b.2.2 – Formation d'esters :

Des esters d'oses existent à l'état naturel.
Des oses mono- et diphosphate sont essentiels dans le métabolisme énergétique.

D-glucose + H_3PO_4 (HO–P(H)(=O)–OH) → D-glucose 6 (P)

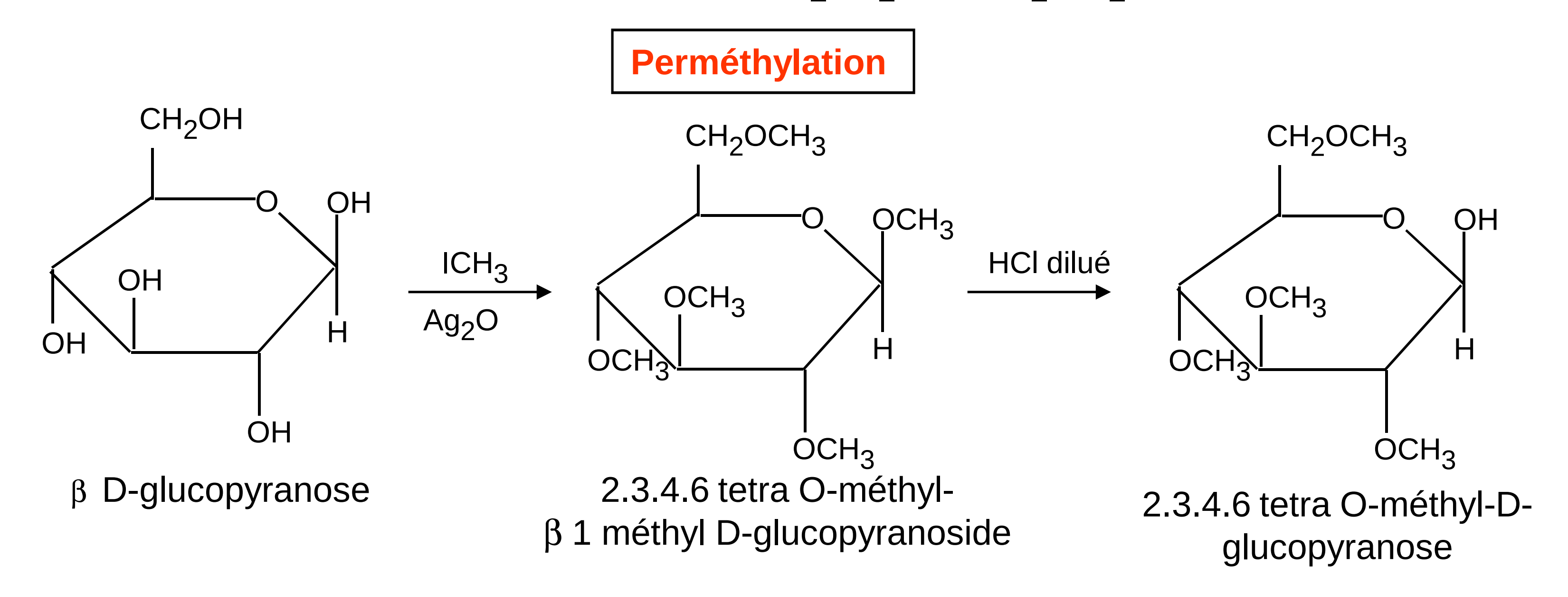
CH_2OH ; O ; OH ; H ; OH ; OH ; OH

CH_2O(P) ; O ; OH ; H ; OH ; OH ; OH

b.2.3 – Formation d'éthers :

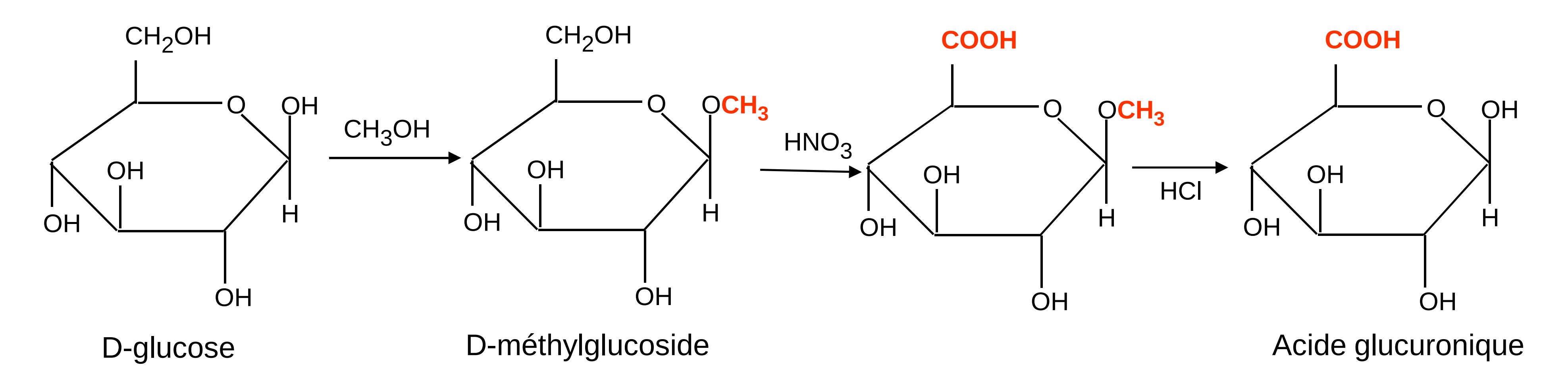
Les plus utilisés sont les éthers méthyliques pour la détermination de la structure des cycles et les enchaînement des holosides

<u>Agents méthylants : ICH_3/Ag_2O ou $SO_4(CH_3)2/NaOH$</u>



b.2.4 – Oxydation de la fonction alcool primaire :

après protection de la fonction carbonyle, on obtient un acide uronique = Ac. Alduronique



b.2.5 – Oxydation par l'acide périodique :

– Oses sous forme linéaire :

*** Fonction alcool primaire :**

$$\text{---- CH(OH)–CH}_2\text{OH} \xrightarrow{IO_4^-} \text{---- CHO} + \text{HCHO}$$

Aldéhyde formique

*** Fonction alcool secondaire :**

$$\text{---- CH(OH)–CH(OH)–CH(OH)–} \xrightarrow{IO_4^-} \text{---- CHO} + \text{HCOOH} + \text{OHC ----}$$

Acide formique

*** Fonction aldéhyde :**

$$R\text{-}CHOH\text{-}CHO \xrightarrow{IO_4^-} R\text{-}CHO \quad + \quad HCOOH \quad + \quad IO3^-$$

*** Fonction cétone :**

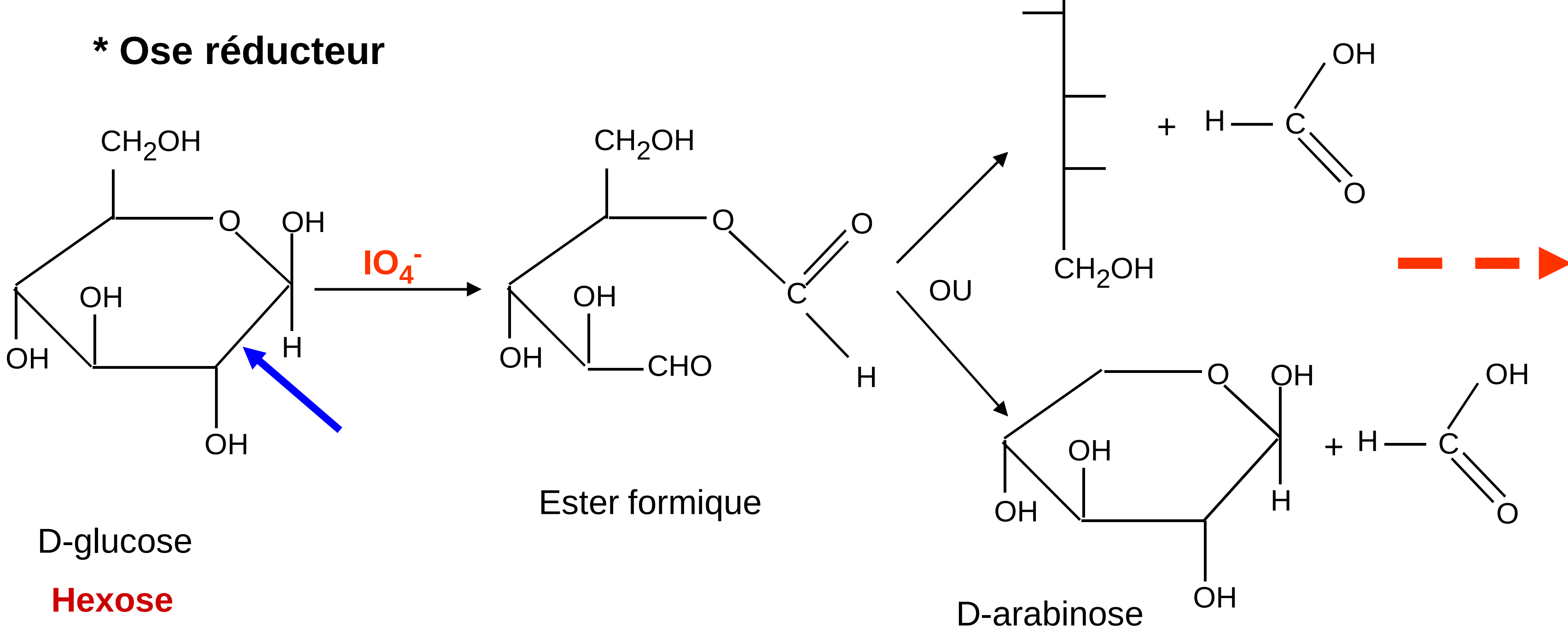
$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2OH \xrightarrow{IO_4^-} R\text{-}COOH \quad + \quad HCHO \quad + \quad IO3^-$$

*** Fonction acide :**

$$R\text{-}CHOH\text{-}COOH \xrightarrow{IO_4^-} R\text{-}CHO \quad + \quad CO_2 \quad + \quad IO3^-$$

– **Oses sous forme cyclique :**

*** Ose réducteur**



Pentose

*** Ose non réducteur**

+ Cycle pyranose

CH2OH O OCH3 OH OH H OH

2 IO_4^-

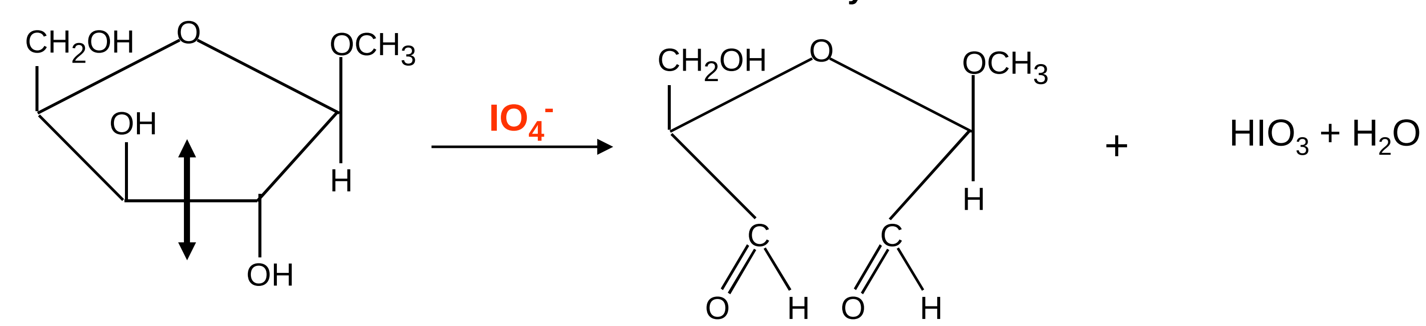
CH2OH O OCH3 C O H **dialdéhyde** C O H H

+ H — C OH O + $2IO_3H + H_2O$

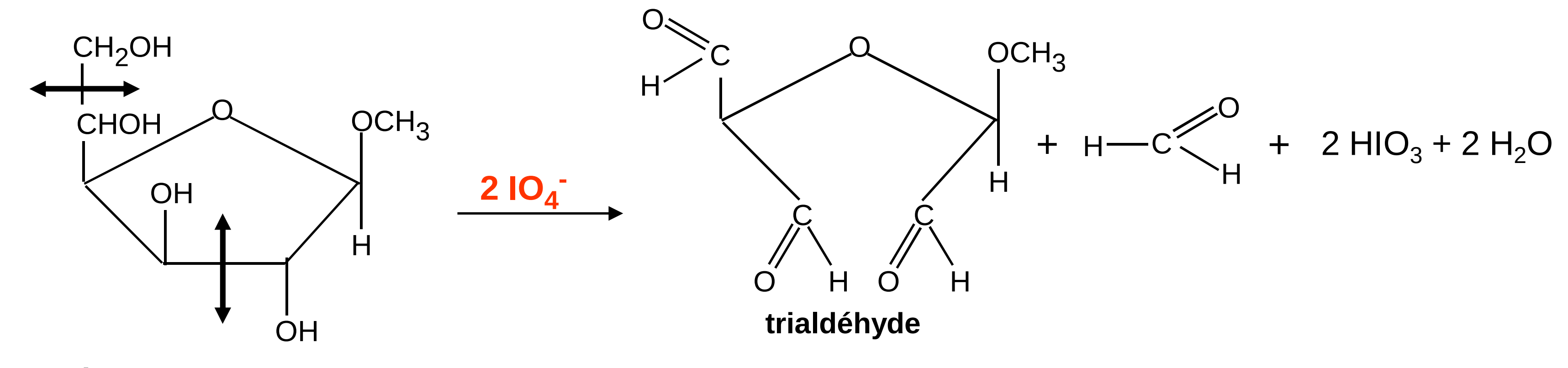
+ Cycle furanose

+ Aldopentose

dialdéhyde



+ Aldohexose



+ Cétohexose

dialdéhyde

CH2OH O OCH3

OH CH2OH

OH

IO_4^-

CH2OH O OCH3

CH2OH

C C

O H O H

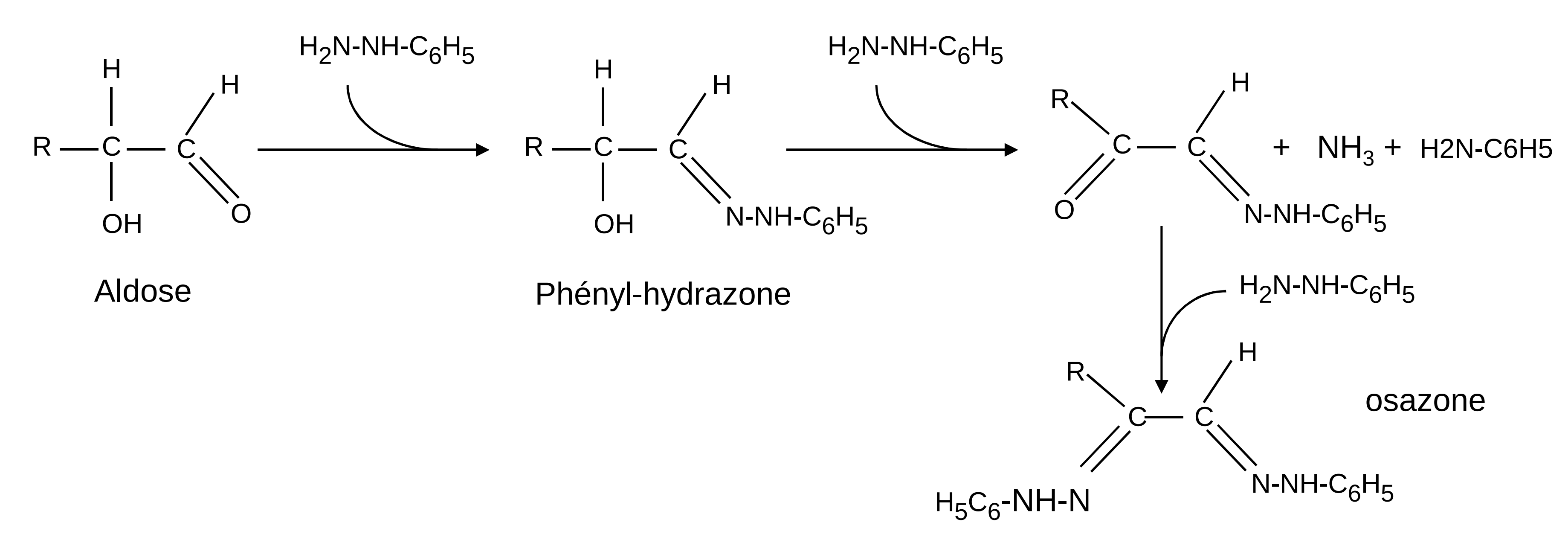
\+ $HIO_3 + H_2O$

b.3 – Propriétés dues à un groupement alcool et un groupement carbonyle voisins :

b.3.1 – Action de la phényl hydrazine : Formation d'osazones

* A froid : Obtention de phényl hydrazone

* A chaud : Obtention d'osazone



III- Les oligosides : (oligosaccharides)

Les oligosaccharides sont des enchaînements covalents de 2 à quelques dizaines d'unités monosaccharidiques, liées entre elles par la **Liaison *O*-glycosidique**

1 – Liaison O-glycosidique :

La liaison O-glycosidique est un acétal formé entre deux oses.

Elle aboutit à la formation d'un **disaccharide** (ou **dioside**) est un oligosaccharide formé de 2 oses, un **trisaccharide** (ou **trioside**) est formé de 3 oses, etc...

β-D-gal*p* **D-glc*p***

Dans le **lactose**, la liaison *O*-glycosidique unit le carbone anomérique C1 d'un D-galactopyranose au carbone C4 d'un D-glucopyranose.

α-D-glc*p* **β-D-fru*f***

Dans le **saccharose**, la liaison glycosidique unit le carbone anomérique C1 d'un D-glucopyranose au carbone anomérique C2 d'un D-fructofuranose

2 - Diversité d'enchaînements :

Si le groupement hydroxylehémi-acétal initial est en configurationα : la liaisonosidique est α.

Si le groupement hydroxylehémi-acétal initial est en configuration β : la liaisonosidique est β.

OSE A

CH_2OH

O

OH

OH

OH

O

CH_2OH

O

OH

OH

OH

OH

OSE B

Il existe 20 manières différentes de lier deux aldohexoses A et B en un disaccharide :

A peut-être lié par son carbone anomérique α ou β à chacune des 4 fonctions alcool de B

A et B peuvent être liés par leurs carbones anomériques selon 4 combinaisons de configurations :

α-α, α-β, β-β, et β-α.

3 - Conventions d'écriture

La liaison glycosidique bloque la forme anomère de l'ose dans une conformation α ou β : cet ose est non réducteur.

Si la liaison n'engage pas pour le deuxième ose sa fonction semi-acétalique nous aurons les deux formes anomères et donc le diholoside est réducteur.

Nomenclature et convention

Génériquement le nom s'ecrit:

(anomère) x…os**yl** (**1-> n**) y…**ose** (n est différent du carbone anomérique)

(anomère) x…os**yl** **1-> 1** (anomère)) y…**oside**

Pour les cétoses le carbone anomérique est en position 2, il suffit d'adapter cette formule générique et pour le cétose, remplacer 1 par 2.

La nomenclature se fait de droite à gauche ou de haut en bas

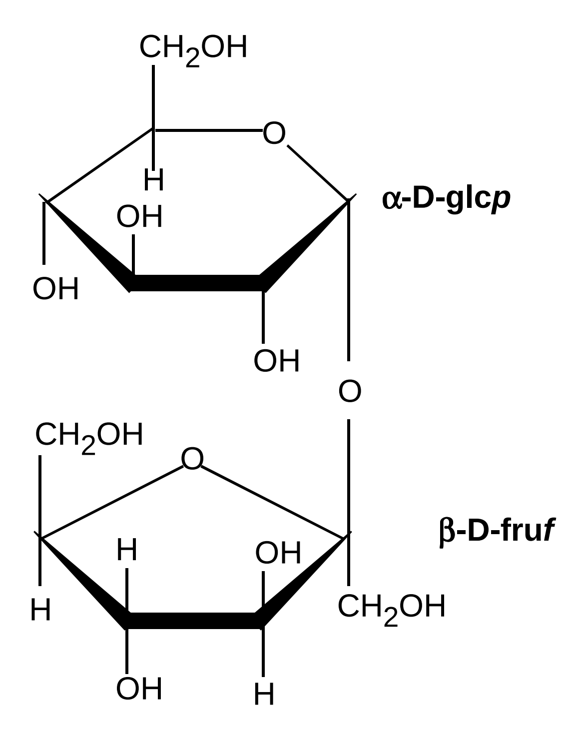
CH_2OH OH H OH H OH O H CH_2OH O H OH (H,OH) OH

β-D-gal*p* **D-glc*p***

Pour **le lactose**, le nom systématique complet est :

β-D-Galactopyran**osyl**-(1->4)-D-glucopyranose

Le nom abrégé est : β-D-Gal*p*-(1->4)-D-Glc*p*



Pour le **saccharose**, le nom systématique complet est :

α-D-glucopyrano**syl** β-D-Fructofuran**oside**

Le nom abrégé est : α-D-Glc*p*-(1->2)-β-D-Fru*f*

α-D-gal*p*

α-D-glc*p*

β-D-fru*f*

Pour le raffinose le nom systématique complet est :

α-D-Galactopyranosyl-(1->6)-α-D-glucopyranosyl-(1->2)-β-D-fructofuranoside

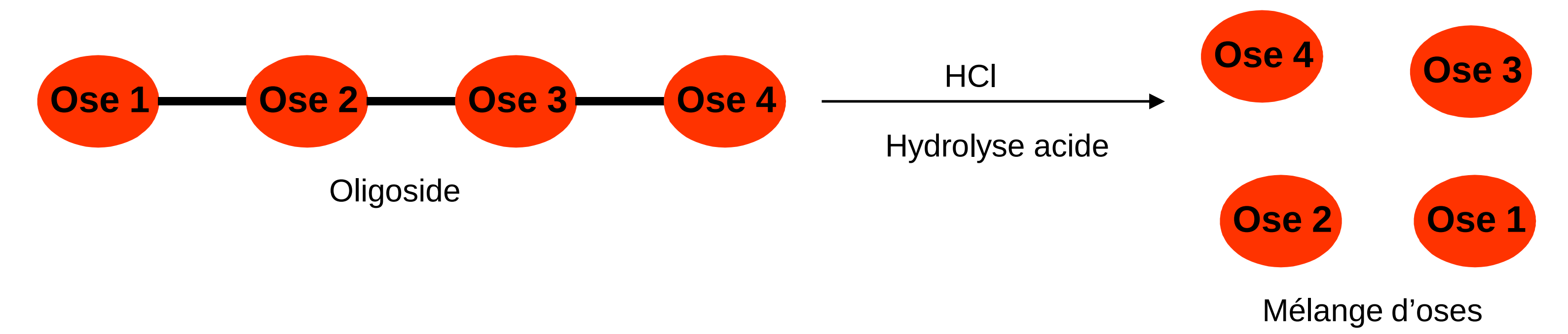
Le nom abrégé est :

α-D-Gal*p*-(1->6)-α-D-Glc*p*-(1->2)-β-D-Fru*f*

4) Détermination de la structure d'un oligoside.

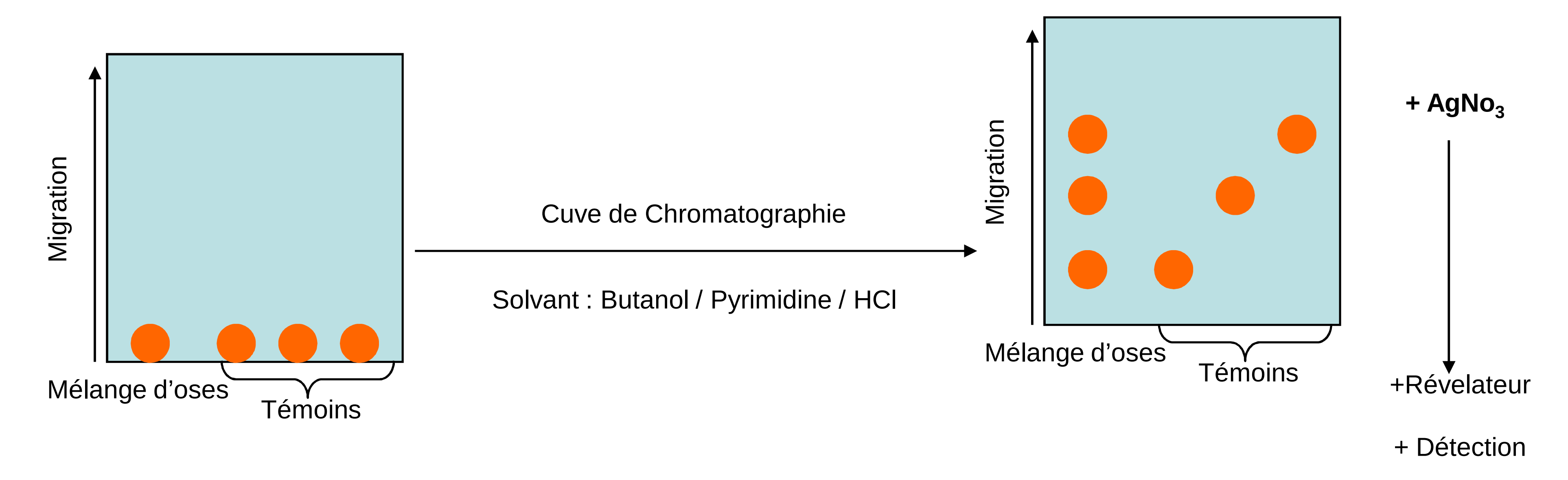
4-1) Hydrolyse d'un oligoside et séparation des oses.

Il faut couper la liaison par hydrolyse acide et on se retrouve avec un mélange d'oses.



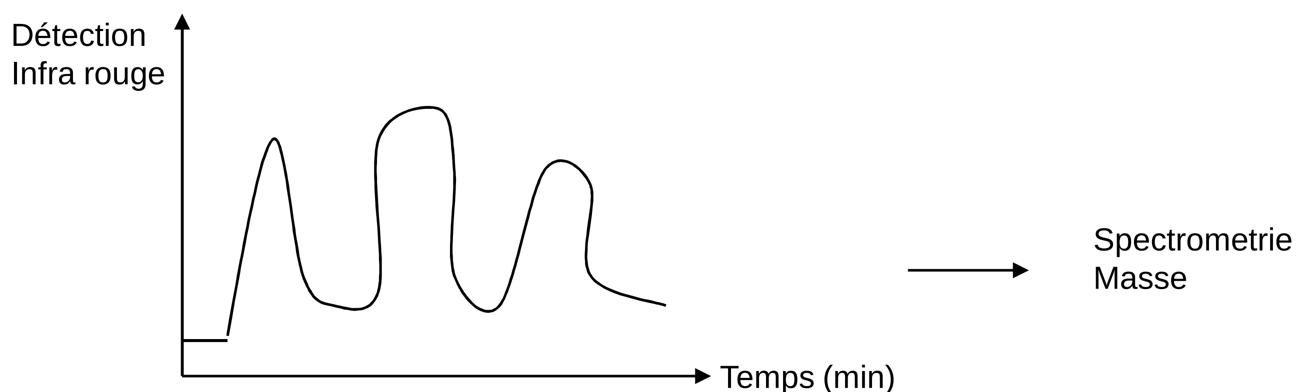
Donc il faut faire une séparation des oses par technique de chromatographie

a) Chromatographie sur couche mince:



b) Chromatographie en phase gazeuse.

3 acteurs : solvants: gaz (azote-argon) Phase stationnaire: silice dans la colonne. un soluté



4-2) Détermination de la nature des oses.

a- Perméthylation ou méthylation complète d'un héxose suivie d'une hydrolyse acide

	Pyranose	Furanose
ALDOSE	CH_2OCH_3, OCH_3, (H,OCH_3), H_3CO, OCH_3	CH_2OCH_3, H_3CO, (H,OCH_3), H_3CO, OCH_3
C. méthylés	1,2,3,**4**,6	1,2,3,**5**,6
CETOSE	OCH_3, OCH_3, H_3CO, CH_2OCH_3, OCH_3	CH_2OCH_3, OCH_3, CH_2OCH_3, H_3CO, OCH_3
C. méthylés	1,2,3,4,**5**	1,2,3,4,**6**

HCl →

Pyranose	Furanose
CH_2OCH_3, OCH_3, (H,**OH**), H_3CO, OCH_3	CH_2OCH_3, H_3CO, (H,**OH**), H_3CO, OCH_3
2,3,**4**,6	**2**,3,**5**,6
OH, OCH_3, H_3CO, CH_2OCH_3, OCH_3	CH_2OCH_3, **OH**, CH_2OCH_3, H_3CO, OCH_3
1,3,4,**5**	**1**,3,4,**6**

b- Action de l'acide périodique (HIO4-) sur un méthylhexoside

	Pyranose	Furanose
ALDOSE	CH_2OH (H,OCH_3)	CH_2OH (H,OCH_3)
Bilan	**2HIO4- + 1 HCOOH**	**2HIO4- + 1 HCHO**
CETOSE	OCH_3 CH_2OH	CH_2OH OCH_3 CH_2OH
Bilan	**2HIO4- + 1 HCOOH**	**1 HIO4-**

4-3) Détermination du mode de liaison des oses

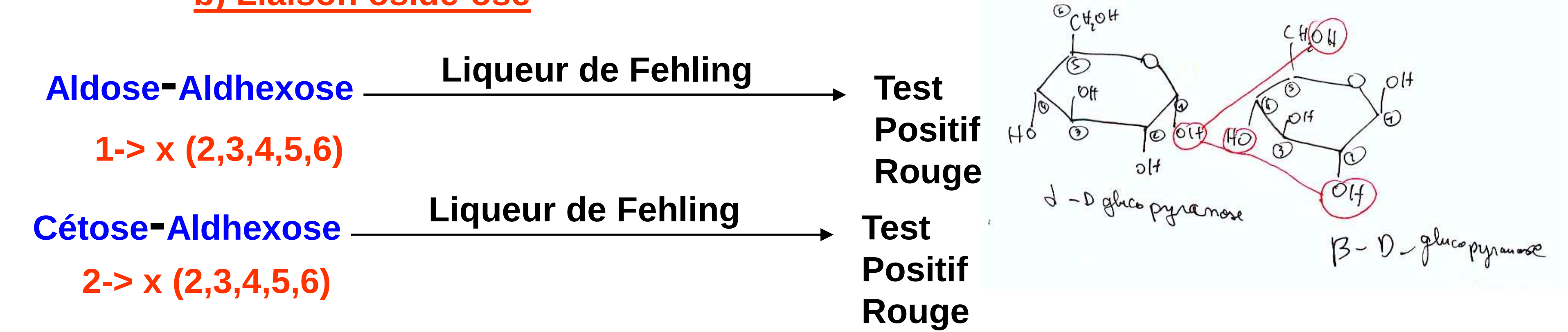
a) Liaison oside-oside (diholoside)

Dans le cas d'un aldose, sa fonction réductrice est portée par le carbone 1.
Dans le cas d'un cétose, sa fonction réductrice est porté par le carbone 2.

Diholoside

Aldose-Aldose **1-1'**	**Liqueur de Fehling** →	**Test négatif**	**Solution reste bleue** **Les 2 fonctions réductrices restent bloquées**
Aldose-cétose **1-2**	**Liqueur de Fehling** →	**Test négatif**	
Cétose-Cétose **2-2'**	**Liqueur de Fehling** →	**Test négatif**	

b) Liaison oside-ose



Aldose-Aldhexose **1-> x (2,3,4,5,6)**	**Liqueur de Fehling** →	**Test Positif Rouge**
Cétose-Aldhexose **2-> x (2,3,4,5,6)**	**Liqueur de Fehling** →	**Test Positif Rouge**

Conservation des propriétés réductrices pour le deuxième ose.

4-4) Détermination d’hydroxyles engagés dans la liaison osidique

Perméthylation suivie d’hydrolyse acide

4-6) Détermination de la configuration anomérique α ou β de la liaison osidique.

Hydrolyse par des enzymes

Les enzymes hydrolysent la liaison osidique de manière spécifique à l’anomérie
L’ose doit avoir son OH anomérique engagé dans une liaison osidique et tous ses OH alcooliques libres

α-D-glucosidase

β-D-glucosidase

α-D-glucopyranose

β-D-glucopyranose

α-D-glucopyranose

IV- Polysaccharides

A- les homopolysaccharides : polymères d'un même ose

Les **glucanes** sont des polymères de D-glucose.

Les **galactanes** sont des polymères de D-galactose et les **xylanes** des polymères de D-xylose.

Les homopolysaccharides peuvent être **linéaires** (amylose, cellulose, chitine) ou **ramifiés** (amylopectine, glycogène).

1- Polysaccharides de réserve :

Il s'agit essentiellement des glucosanes (amidon et glycogène)

a- Amidon :



L'amidon est un polymère insoluble dans l'eau froide.

Deux fractionshomogènes peuvent en être extraites :

- **l'amylose** qui représente 20% de l'amidon est soluble dans l'eau tiède et cristallise par refroidissement.

- l'amylopectine qui représente 80% de l'amidon donne à chaud un empois visqueux (gel).

L'amylose et l'amylopectine possèdent une seule extrémité réductrice et n'ont pas la propriété des sucres réducteurs.

a-1-L'amylose

L'amylose est un enchaînement linéaire répétitif de 1000 à 4000 monomères de D-glucose sans branchement, liés par une liaison glycosidique (α1->4).

CH_2OH CH_2OH CH_2OH CH_2OH

D-glc*p*

O O O

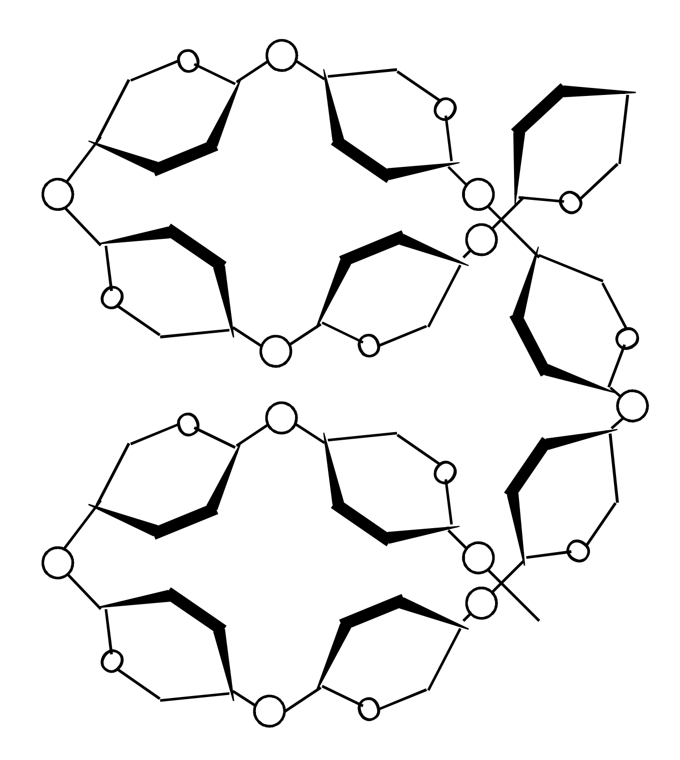
(α1->4).

α amylose

Maltose

L'amylose a une structure hélicoïdale par rotation autour de la liaison glycosidique (α1->4)

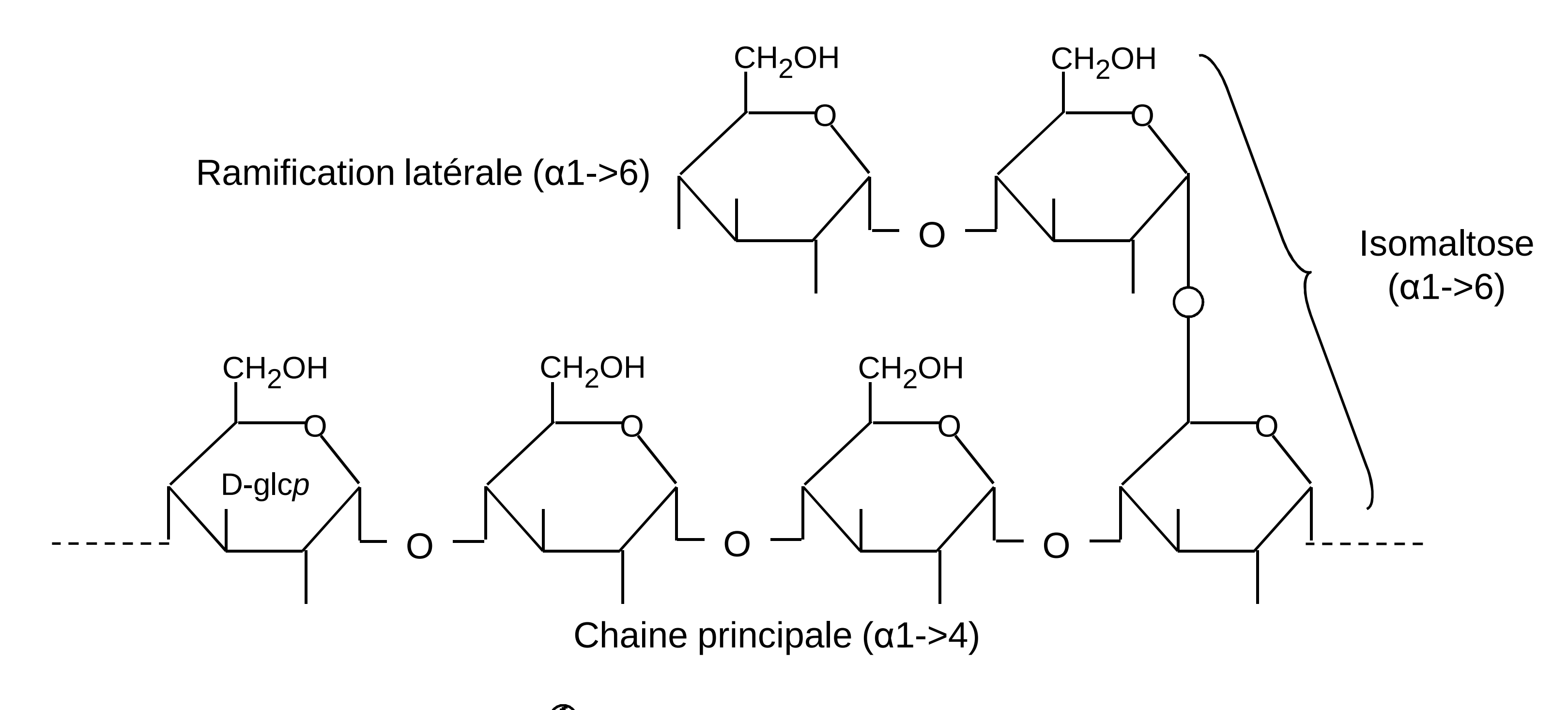
Chaque hélice a 6 glucoses par tour.



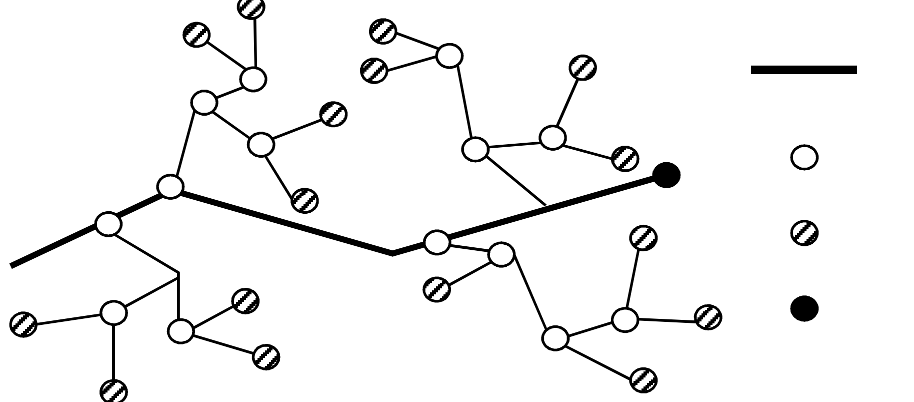
a-2- L'amylopectine

L'amylopectine se distingue par un nombre de glucose supérieur mais surtout par une structure ramifiée.

Sur la chaîne principale (α1->4) des points de branchement, se répétant environ tous les 20 à 30 résidus, sont formés par une liaison (α1->6) où le carbone anomérique appartient à la ramification.



Structure ramifiée de **l'amylopectine**



Chaine principale (α1->4)

Ramification (α1->6)

Extrémité non réductrice

Extrémité réductrice

b- Glycogène :

Le glycogène est un polyglucose que les animaux mettent en réserve dans le cytosol des hépatocytes et dans les muscles.

Sa structure est pareille à celle de l'amylopectine avec les différences suivantes :

-Le nombre de résidus est plus important que l'amylopectine (60000 résidus)

- les branchements ont lieu tous les 8 à 12 résidus et même de 3 à 5 au centre de la molécule

- la longueur moyenne des chaînes ramifiées est plus courte

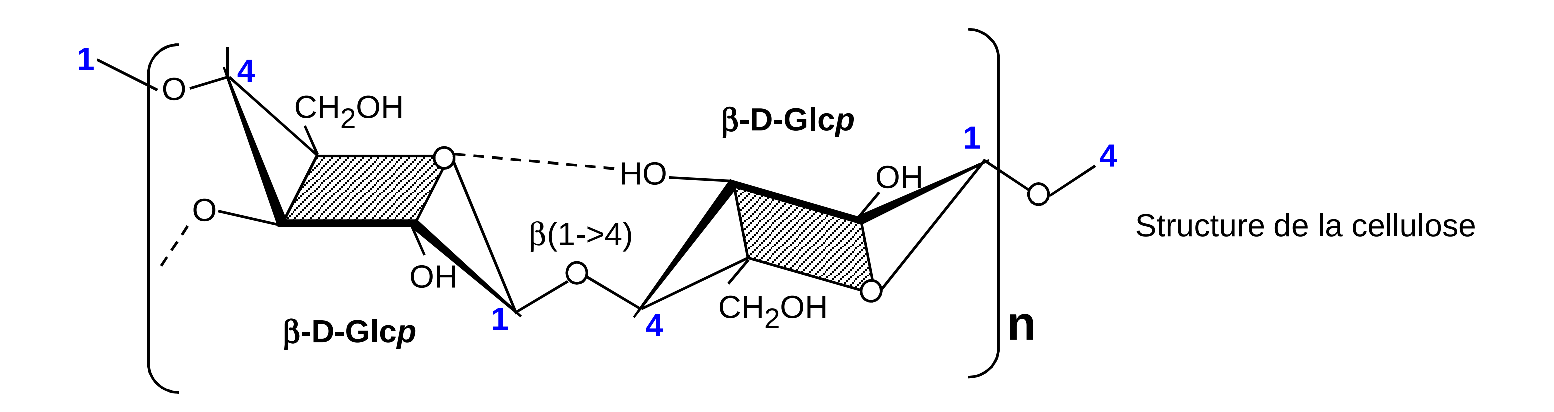
Cette structure est donc plus compacte et plus "buissonante" que celle de l'amylopectine.

2- Polysaccharides de structure

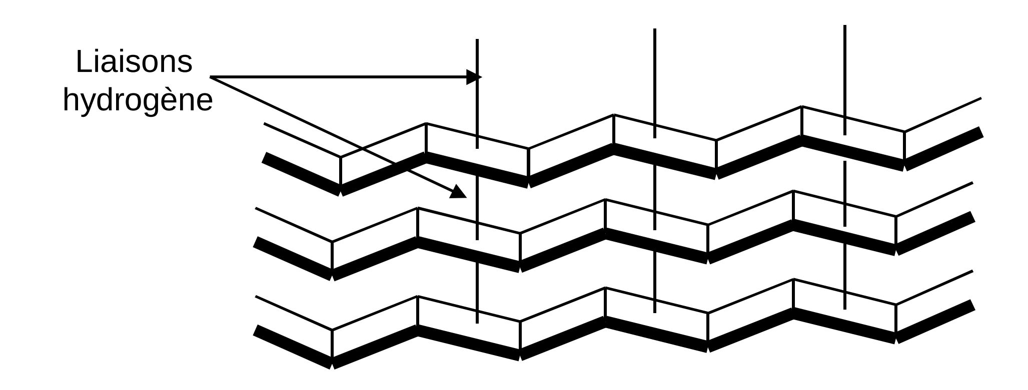
a- Cellulose :

C'est les polysaccharides constitutifs de la paroi végétale. Il constitue également un revêtement extracellulaire chez quelques animaux invertébrés appelés **tuniciers**.

Dans la cellulose, les liaisons glucosidiques sont de type β(1->4), ce qui limite significativement les possibilités de rotation des résidus consécutifs .



Structure de la cellulose



Disposition des chaines glycaniques parallèles dans une microfibrille de cellulose

B- les héteropolysaccharides :

polymères de 2 ou plusieurs types d’oses

Les **araboxylanes** sont des polymères mixtes d'arabinose et de xylose.

Le même principe s'applique pour classer les **galactoarabanes**, les **galactomannanes** etc...

Les hétéropolysaccharides sont généralement formés de quelques types de monosaccharides qui se suivent en séquence selon un **schéma** répétitif.

Exemples de polysaccharides

- Les gommes, des acacias sont des galactorabanes très ramifiés.

- L'agar-agar ou gélose des algues rouges est un polyoside de D et L-galactose irrégulièrement sulfaté.

- **Les carraghénates**, gélifiants employés dans l'industrie alimentaire : ce sont des polymères linéaires d'unités diosidiques de galactose sulfaté (carrabiose) lié au galactose.

- les algues brunes fournissent **les alginates**, faits d’acides β-D-mannuronique et α-L-guluronique.

V- Héterosides

On regroupe sous ce nom des molécules résultant de l'association covalente de glucides avec d'autres types de molécules et on les désigne très souvent sous le terme de **glycoconjugués** :

- Les G**lycolipides**.: polyosides liés à des lipides

-les **protéoglycannes** (PG) : polyosides très longs (les glycosaminoglycannes ou GAG) associés à une protéine en restant très majoritaires (> 90%)

- les **glycoprotéines** (GP) : protéines portant des chaînes glucidiques courtes (1 à 20%)

-les **peptidoglycannes** : polysides reliés par de nombreux petits peptides

- les **protéines glyquées** : produits de la fixation chimique d'une unité de glucose. L'hyperglycémie du diabète insulinique favorise la fixation de cet ose sur les protéines plasmatiques (marqueur du diabète).

Les glycoprotéines

Les osides sont fixés sur les protéines par deux types de liaisons formées par condensation :

- la liaison **N-osidique** qui s'établit en général entre le dérivé N-acétylglucosamine et la fonction amide de l'**asparagine (acide aminé)**

- la liaison **O-osidique** est plus diverse. Elle s'établit par le dérivé N-acétylgalactosamine et la fonction alcool de la **sérine** ou de la **thréonine**.

Ose-OH HN-acide aminé

Ose-OH HO-acide aminé

Protéine

CH_2OH

O

N

Asn

Glc-NAc

$NH\text{-}COCH_3$

Protéine

CH_2OH

O

O

Ser ou **Thr**

Gal-NAc

$NH\text{-}COCH_3$

Liaison N-osidique

Liaison O-osidique